

Série A, n° 397
N° D'ORDRE :
421

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Charles MAYER

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DES IMINES AVEC LES CÉTONES ET APPLICATION A L'OBTENTION DE COMPOSÉS CYCLIQUES.

2^e THÈSE. — ACTION PHOTO-CHIMIQUE DES RADIATIONS ULTRAVIOLETES.

Soutenues le 1939, devant la Commission d'Examen.

- 7 JUIL. 1939

MM. HACKSPILL *Président.*

DUNOYER
VAVON } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552420_0074

Série A, n° 397

N° D'ORDRE :

421

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Charles **MAYER**

1^{re} THÈSE. — CONDENSATION DES IMINES AVEC LES CÉTONES ET APPLICATION A L'OBTENTION DE COMPOSÉS CYCLIQUES.

2^e THÈSE. — ACTION PHOTO-CHIMIQUE DES RADIATIONS ULTRAVIOLETES.

Soutenues le

1939, devant la Commission d'Examen.

MM. HACKSPILL *Président.*

DUNOYER }
VAVON } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	P. PORTIER.	LÉON BERTRAND.
	Émile PICARD.	AUGER.	M. MOLLIARD.	WINTREBERT.
	LÉON BRILLOUIN.	DANGEARD.	L. LAPICQUE.	O. DUBOSCQ.
	GUILLET.	LESPIEAU.	G. BERTRAND.	BOHN.
	PÉCHARD.	MARCHIS.	H. ABRAHAM.	RABAUD.
		VESSIOT.	Charles FABRY.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.....	† Botanique.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÉRES.....	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.....	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
N.....	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH.....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et Physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique générale et Radio-activité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.....	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et Géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY.....	† Physiologie comparée.	MULLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON.....	† Astronomie.	Jacques BOURCART.....	Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.....	Physique générale et Radio-activité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P.C.B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P.C.B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A la Mémoire de VICTOR GRIGNARD

Je suis heureux de dédier ce travail à la mémoire de Victor Grignard que j'ai eu la chance d'avoir pour maître et je suis profondément reconnaissant à M. le Professeur Louis Hackspill et à M. le Professeur L. Dunoyer de bien vouloir faire partie du jury d'examen.

Je tiens à remercier aussi, tout particulièrement, M. le Professeur G. Vavon pour les conseils qu'il a bien voulu me donner pour la rédaction finale de mon travail et je suis persuadé que certaines idées, qu'il m'a suggérées pour les recherches que j'ai l'intention de poursuivre, me seront des plus utiles.

Je ne saurais oublier non plus la grande bienveillance que m'ont témoignée tout au début de mes études M. le Professeur L. Meunier et M. A. Seyewetz qui, comme il y a trente-cinq ans quand j'en suis sorti, continuent à diriger l'École de Chimie Industrielle de Lyon avec le dévouement que l'on sait.

PREMIÈRE THÈSE

CONDENSATION DES IMINES AVEC LES CÉTONES

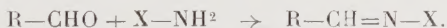
ET APPLICATION

A L'OBTENTION DE COMPOSÉS CYCLIQUES

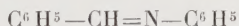
Par Charles MAYER.

HISTORIQUE.

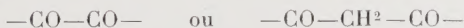
Les imines sont connues depuis les travaux de SCHIFF, vers 1865-1867 (SCHIFF, *Liebig Ann.*, t. 140, 1866, p. 92; *Bull. Soc. chim.*, 1867, p. 447; P. RUMPF, *Bull. Soc. chim.*, 1932, p. 503). Elles résultent de la condensation de 1 mol. d'aldéhyde avec 1 mol. d'amine primaire et élimination de 1 mol. d'eau



SCHIFF, qui a donné son nom à ces composés, a fait connaître vers 1897 que l'un d'eux, la benzylidène aniline,

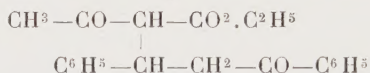


se condense avec les corps renfermant les groupes



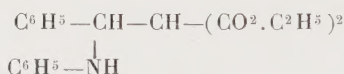
(SCHIFF et BERTINI, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 30, 1897, p. 601; SCHIFF et GIGLI, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 31, 1898, p. 1306; SCHIFF, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 31, 1898, p. 207 et 1390).

D'autre part, il doit être dit un mot des réactions qui reposent sur un autre principe, mais ont conduit cependant à des corps identiques à ceux obtenus par SCHIFF et par moi-même. En effet, un grand nombre de corps, tels que les amines, l'hydroxylamine, les éthers malonique et acétylacétique, etc., ont la propriété de pouvoir saturer la liaison éthyénique de cétones, d'acides ou de nitriles α,β -éthyéniques. Par exemple, la benzalacétophénone se combine facilement à l'éther acétylacétique pour donner de la benzalacétophénone acétylacétate d'éthyle.

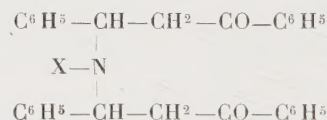


L'étude de cette propriété si intéressante a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, mais elle ne nous intéresse ici qu'en ce qui concerne la fixation d'amines.

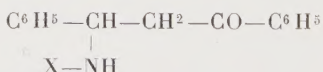
J. GOLDSTEIN (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 28, 1896, p. 1450; t. 29, p. 813) trouva d'abord que l'éther benzalmalonique donne avec l'aniline un composé d'addition



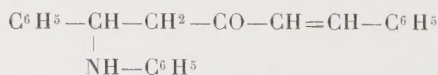
Ensuite, TAMBOR et WILDI (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 31, 1898, p. 349) montrèrent qu'à 2 mol. de benzalacétophénone se combinent : 1 mol. d'ammoniaque ou de nitraniline ou d' α -naphtylamine, le type des composés formés étant



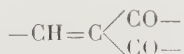
tandis que l'aniline, la paratoluidine et la β -naphtylamine s'unissent à une seule molécule de benzalacétophénone



Avec la dibenzalacétone et l'aniline, BERTINI (*Gaz. Chim. Ital.*, 2^e série, t. 29, 1899, p. 22) observa la formation du composé



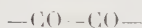
Enfin, plus récemment, RUHEMANN (*Chem. Soc.*, t. 85, 1904, p. 456, 1042 et 1171) étudia l'addition d'amines aux corps possédant le groupe



par exemple à la benzalacétylacétone, à l'éther benzalacétylacétique, etc.

En résumé, antérieurement aux recherches que j'ai entreprises, on avait condensé la benzyldène aniline :

1° Aux corps renfermant le groupe



ou le groupe



2° Aux corps possédant un méthylène placé entre un phényle et une fonction cétone, c'est-à-dire aux composés



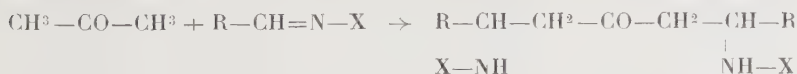
et, d'autre part, par addition d'amines à la benzalacétophénone on avait obtenu trois corps, dont j'ai réalisé la synthèse par une méthode tout à fait différente.

En 1904, quand j'ai commencé ce travail, je me suis demandé s'il ne serait pas possible d'obtenir une réaction analogue, non plus comme SCHIFF l'avait fait, avec des dicétones ou des éthers cétoniques, mais avec des cétones simples et avec des aldéhydes. C'est ainsi que j'ai découvert une réaction tout à fait générale par laquelle un grand nombre de cétones du type $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^3$ donnent, avec les imines $\text{R}_1-\text{CH}=\text{N}-\text{X}$, des produits d'addition répondant à la formule

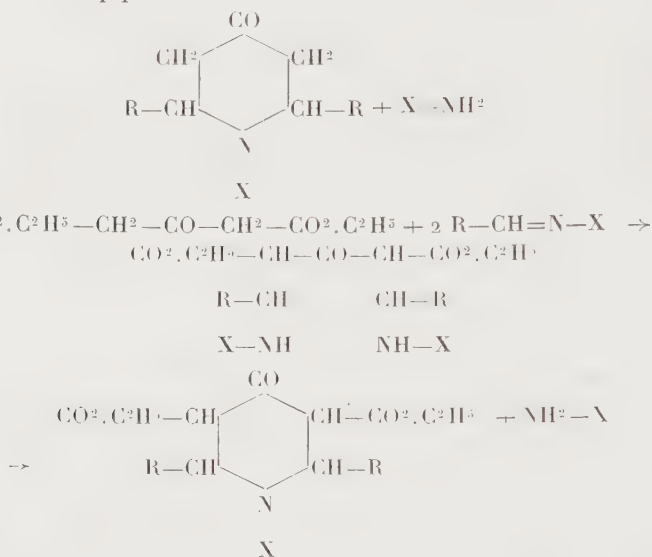


A vrai dire, le premier résultat que j'ai obtenu était à la fois moins simple, mais peut-être plus intéressant aussi parce que, du premier coup, il montrait la possibilité, dans certains cas, d'obtenir non seulement des composés d'addition, mais aussi des composés dérivés de la pipéridone par une réaction secondaire avec fermeture de chaîne.

En effet, dans le cas de l'acétone et des éthers acétone dicarbonique, j'ai trouvé que le composé d'addition formé suivant la règle générale



perdait ensuite 1 mol. d'amine pour donner, par fermeture de chaîne, un dérivé de la pipéridone



Je me trouvais ainsi sur la voie d'un champ extrêmement vaste et, le plus rapidement possible, j'ai jalonné ces diverses réactions en les étendant non seulement à un grand nombre de cétones, mais aussi à quelques aldéhydes, ainsi qu'à des composés tels que le nitro-méthane.

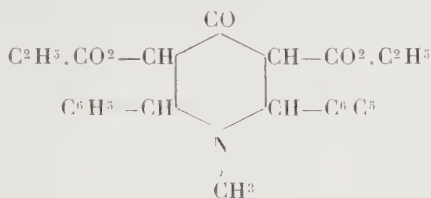
La première communication que j'ai faite sur les résultats ainsi obtenus a eu lieu le 8 juillet 1904 devant la Section lyonnaise de la Société chimique et un résumé de cette communication a été publié au *Bulletin de la Société chimique de France* du 5 septembre 1904, page 953.

Après cette première communication, qui portait sur la condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline et la synthèse de la triphénylpipéridone, j'ai complété peu à peu mon travail dont j'ai publié la partie essentielle en 1904 et 1905 (Charles MAYER, *Bull. Soc. chim. France*, 1904, p. 953 et 985; 1905, p. 157, 395, 498 et 959).

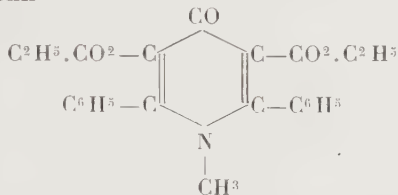
Les produits d'addition obtenus antérieurement à mes recherches ne constituaient que des cas spéciaux qui ne permettaient pas de dire que les cétones simples $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ et les aldéhydes pouvaient également donner, avec les imines, des produits d'addition. De plus, outre que la réaction que j'ai réussi à établir est d'ordre tout à fait général, j'ai montré que dans le cas de l'acétone et des éthers acétone

dicarbonique on arrivait très simplement, par une réaction secondaire, à la formation de composés cycliques dérivés de la pipéridone.

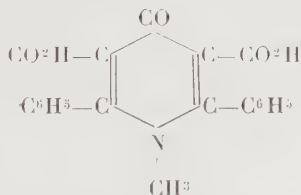
A la suite de ma publication sur la condensation de l'éther acétone dicarbonique avec la benzylidène aniline, publication faite en 1905 dans le *Bulletin de la Société chimique de France* (t. 33, 1905, p. 498), PETRENKO-KRITSCHENKO (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 40, 1907, p. 2882) a préparé des dérivés analogues à ceux que j'avais obtenus en employant, à la place d'amines aromatiques, des amines grasses telle que la méthylamine, laquelle donne



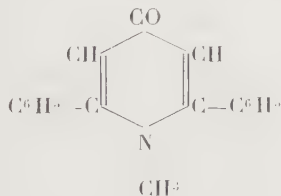
Par oxydation, on peut faire perdre quatre atomes d'hydrogène à ce corps et obtenir



Par saponification, il en résulte l'acide correspondant



Ce dernier, chauffé jusqu'à fusion, se décompose par départ de CO^2 pour donner la pyridone (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 3, 1909, p. 3688)



Cette suite de transformations confirme entièrement les résultats que j'avais publiés antérieurement en démontrant d'une façon irréfutable que c'était bien des composés cycliques, à base de pipéridone, que j'avais obtenus dans le cas de l'acétone et de l'éther acétone dicarbonique.

Enfin, il me reste à signaler que Eugen MACOVSKI et Alexandru SILBERG (*Journ. für prakt. Chem.*, t. 137, 1933, p. 131) ont fait une étude du mécanisme de la formation de la triphénylpipéridone qui confirme également les résultats que j'avais obtenus.



BIBLIOGRAPHIE CHRONOLOGIQUE.

- J. GOLDSTEIN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1896, p. 813 et 1450.
SCHIFF et BERTINI, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1897, p. 601.
SCHIFF et GIGLI, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1898, p. 1306.
SCHIFF, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1898, p. 207 et 1390.
TAMBOUR et WILDI, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1898, p. 349.
BERTINI, *Gaz. Chim. Ital.*, t. 2, 1899, p. 22.
FRANCIS, *Journ. Chem. Soc.*, 1899, p. 865.
FRANCIS, *Journ. Chem. Soc.*, 1900, p. 1191.
FRANCIS, *Journ. Chem. Soc.*, 1902, p. 441 et 956.
RUHEMANN, *Journ. Chem. Soc.*, 1904, p. 456, 1042 et 1171.
Charles MAYER, Condensation de la benzylidène aniline avec l'acétone et l'aldéhyde isobutylique (*Bull. Soc. chim. France*, 1904, p. 953 et 985).
Charles MAYER, Condensation des imines avec les aldéhydes et les cétones (*Bull. Soc. chim. France*, 20 janvier 1905, p. 157).
Charles MAYER, Condensation des imines avec les cétones et le nitrométhane (*Bull. Soc. chim. France*, 5 avril 1905, p. 395).
Charles MAYER, Condensation de la benzylidène aniline avec l'éther acétone dicarbonique (*Bull. Soc. chim. France*, 1905, p. 498).
Charles MAYER, Propriétés des cétones β -anilinéées (*Bull. Soc. chim. France*, 5 septembre 1905, p. 959).
PETRENKO-KRITSCHENKO, Condensation de l'éther acétone dicarbonique avec les aldéhydes en présence d'amines (*Ber. d. Chem. Ges.*, 1907, p. 2882; 1909, p. 3688 et 3693).
Charles MAYER, Formation et propriétés des aminocétones dérivées des imines aromatiques (*Bull. Soc. chim. France*, novembre 1916, p. 427; décembre 1916, p. 452).
C. MANNICH, *Archiv. der Pharm.*, juillet 1917, p. 261.
C. MANNICH et MOHS, *Ber. d. Chem. Ges.*, mars 1930, p. 608.
DILTHEY et NAGEL, *Journ. für prakt. Chem.*, 1931, p. 147; 1932, p. 219.
Eugen MACOVSKI et Alexandru SILBERG, Mechanismus der Charles Mayerschen Triphenylpiperidon-Synthese (*Journ. für prakt. Chem.*, t. 137, 1933, p. 131).

Dans l'ouvrage classique : *Beilsteins Handbuch der Organische Chemie*, 4^e édition, on peut trouver mention de résultats obtenus, voir notamment :

Charles MAYER, Combinaison de la benzalacétone avec la benzalaniline, t. 7, p. 365.

Charles MAYER, Condensation de la benzalaniline avec l'acétone, la méthyléthylcétone, le nitrométhane, l'acide lévulique, t. 12, p. 196.

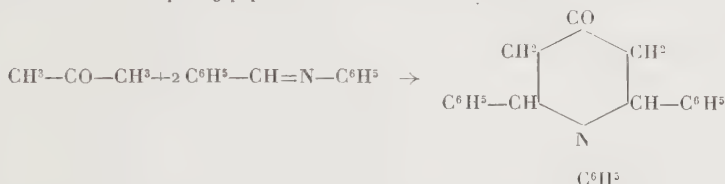
Charles MAYER, Condensation avec les benzaltoluidines, t. 12, p. 910.

Charles MAYER, Condensation avec les benzalnaphtylamines, t. 12, p. 1281.

CHAPITRE I.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE AVEC LA BENZYLIDÈNE ANILINE

RÉSUMÉ. — *La benzylidène aniline se condense avec l'acétone en solution alcoolique pour donner de la triphénylpipéridone*



La propriété caractéristique de ce corps est que, sous l'influence des chlorures d'acide, ou même des acides concentrés comme l'acide sulfurique et l'acide acétique, il perd 1 mol. d'aniline pour donner de la dibenzalacétone.

Au début de mon travail, j'ai effectué un certain nombre d'essais pour rechercher quelles étaient les conditions les plus favorables à la condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline et, naturellement, j'ai eu d'abord recours aux agents habituels, potasse, chlorure de zinc, méthylate de sodium, acétate de soude, etc., les réactifs étant simplement mélangés ou dissous dans le benzène ou l'éther. Les résultats ont été des plus décourageants, non qu'il ne se produisît aucune réaction, mais parce que les produits obtenus ne permettaient pas d'en retirer des corps bien définis.

C'est alors qu'ayant opéré simplement sur une solution alcoolique équimoléculaire de benzylidène aniline et d'acétone, sans aucun adjuvant, j'eus la surprise de constater qu'au bout de quelques jours, il commençait à se déposer un produit d'aspect cristallin, coloré en jaune, dont la quantité augmentait peu à peu ensuite. En même temps, la liqueur avait pris une légère coloration jaune et dégageait une odeur assez nette d'aniline. Avec le temps, le dépôt devint un peu plus abondant, mais au bout d'une quinzaine de jours il ne se

déposa plus que des corps sirupeux, difficiles à traiter. Le rendement dans ces conditions était assez faible, 5 à 7 %.

J'ai recherché également quelle était l'influence des divers facteurs qui peuvent jouer un rôle dans la réaction : proportion des réactifs, quantité d'alcool, degré de l'alcool, température, etc.

La température la plus favorable pour la rapidité de la réaction, c'est-à-dire pour l'apparition en un ou deux jours du dépôt cristallin, est vers 35°, mais pour avoir un bon rendement, une température de 15 à 20° est préférable.

Il vaut mieux prendre un alcool d'un degré pas trop élevé, mais cependant supérieur à 80°. D'autre part, comme on le verra plus loin, puisque pour 2 mol. de benzyldène aniline mises en œuvre, il y a 1 mol. d'aniline d'éliminée et qui devient inutile, il est préférable de remplacer 1 mol. de benzyldène aniline sur 2, par 1 mol. de benzaldéhyde.

Par exemple, on se trouve dans de bonnes conditions en opérant de la façon suivante :

A 18 g. de benzyldène aniline dissous dans 150 cm³ d'alcool à 90°, on ajoute 10 g. de benzaldéhyde et 8 g. d'acétone et l'on abandonne à la température ordinaire.

Le dépôt commence à se faire au bout de quatre à cinq jours et se poursuit ensuite avec régularité si l'on a employé de la benzyldène aniline parfaitement pure. Au bout d'un mois, le rendement est d'environ 20 %.

Après plusieurs recristallisations dans l'alcool bouillant, on obtient de petites aiguilles incolores, fondant à 205° sans décomposition. Très peu soluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'acétone et l'éther, ce corps se dissout un peu mieux à chaud dans ces dissolvants. Il est insoluble dans la ligroïne.

Exemple : 2 g. se dissolvent dans 100 cm³ d'alcool à 96° bouillant et, par refroidissement, il s'en dépose 1,6 g. environ.

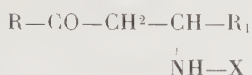
Au lieu d'employer une solution de benzyldène aniline préformée, une variante de la préparation consiste à opérer directement en dissolvant ensemble 1 mol. d'acétone, 2 mol. de l'aldéhyde et 1 mol. de l'amine et le résultat est exactement le même.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,2142	CO ² = 0,6606	H ² O = 0,1284
	Substance = 0,3019	N = 11,4	
	Trouvé : C = 84,18	H = 6,71	N = 4,37
	Calculé pour C ²³ H ²¹ ON : C = 84,34	H = 6,42	N = 4,28
Poids moléculaire :	Substancé = 0,5593	Benzène = 16,694	Elév. p. ébull. 00,215
	Trouvé : M = 331	Calculé : M = 327.	

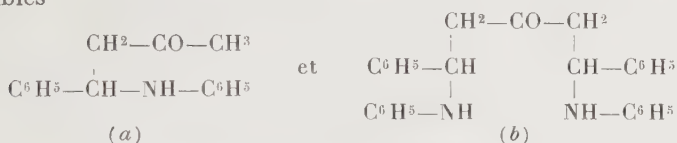
De la solution mère qui a laissé déposer le composé fondant à 205°,

on peut retirer par cristallisation dans l'alcool un autre produit cristallisé, fondant à 131°. L'analyse montre que ce corps répond aussi à la formule $C^{23}H^{21}ON$. Il se présente sous forme de cristaux colorés en jaune, insolubles dans l'eau mais solubles dans le benzène et l'alcool.

On verra plus loin que j'ai montré qu'entre les cétones renfermant le groupe $R-CO-CH^3$ et les imines il se produisait une réaction tout à fait générale conduisant au produit d'addition

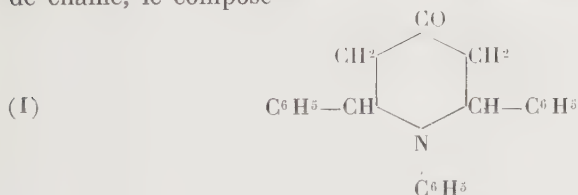


Si l'on suppose que la même réaction se produit également avec l'acétone et la benzylidène aniline, on peut prévoir comme composés possibles

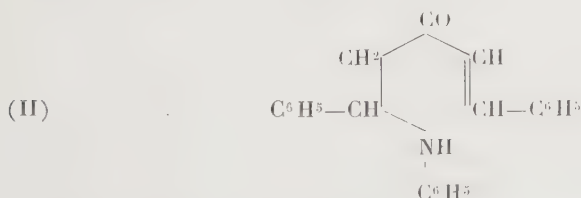


Mais aucun d'entre eux ne répond à la formule des deux isomères obtenus, tandis que leur composition centésimale correspond à la formule (b), moins 1 mol. d'aniline.

J'ai donc été amené à supposer dès le début de mon travail que le corps (b) perdait 1 mol. d'aniline pour donner, soit avec fermeture de chaîne, le composé



soit sans fermeture de chaîne, le composé



J'ai constaté, d'autre part, que tous les produits d'addition obtenus

par condensation de 1 mol. d'imine et de 1 mol. de cétone $R-CO-CH^3$, pour donner des composés du type



chauffés en solution alcoolique en présence de quelques gouttes de pipéridine, perdaient 1 mol. d'amine pour donner une cétone $\alpha\beta$ -éthylénique



Cette réaction m'a été très utile, car elle m'a permis de distinguer parmi tous les corps que j'ai obtenus, ceux qui étaient en chaîne ouverte de ceux qui s'étaient formés avec fermeture de chaîne.

En faisant bouillir à l'ascendant pendant quelques heures avec une ou deux gouttes de pipéridine la solution alcoolique des composés obtenus avec l'acétone, on constate que le produit fondant à 205° recristallise inchangé par refroidissement. Au contraire, si l'on opère de même avec le composé fondant à 131° , ce dernier ne se dépose plus par refroidissement mais, par concentration, on obtient de la benzalacétone, tandis que dans la solution mère on retrouve de l'aniline.

Cela m'a donc conduit à admettre que le corps fondant à 131° , répond à la formule (II) tandis que le corps fondant à 205° n'est pas une cétone amine secondaire 1-3, mais correspond à la formule (I) qui en fait une triphénylpipéridone.

En recherchant dans la littérature, j'ai alors constaté que BERTINI (*Gaz. Chim. Ital.*, t. 29, 1899, p. 24) en mélangeant des quantités équimoléculaires de dibenzalacétone et d'aniline avait obtenu un corps bien cristallisé fondant à $129-130^\circ$ et auquel il a donné la formule (II).

La formule du corps (II) ne faisant ainsi guère de doute, je me suis attaché à rechercher si les propriétés du corps fondant à 205° répondaient bien à la formule que je lui ai attribuée.

A. — RECHERCHE DE LA FONCTION CÉTONE.

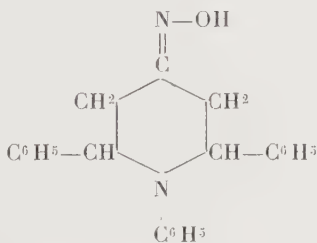
1. **Action de la phénylhydrazine.** — On mélange dans un petit ballon chauffé au bain-marie 10 g. de triphénylpipéridone et 3,3 g. de phénylhydrazine récemment distillée et incolore. Une réaction se produit bien, car il se sépare un peu d'eau, mais je n'ai pas réussi à isoler un composé cristallisé.

J'ai alors remplacé la phénylhydrazine par son chlorhydrate et de l'acétate de soude. A une solution alcoolique bouillante de 3,3 g. de triphénylpipéridone, on ajoute 1,5 g. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 1,5 g. d'acétate de soude cristallisé dissous dans quelques centimètres cubes d'eau chaude. Il se forme du chlorure de sodium et, par refroidissement, il se dépose des goudrons colorés plus ou moins en rouge, mais des essais de cristallisation fractionnés n'ont donné aucun résultat.

2. Action de l'hydroxylamine. — A la solution chaude de 6,6 g. de triphénylpipéridone, on ajoute, dissous séparément dans le moins d'eau possible : 1,5 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2,6 g. d'acétate de soude cristallisé. Il se dépose par refroidissement du chlorure de sodium et de petits cristaux. Ces derniers repris par l'éther donnent des aiguilles brillantes fondant à 221-222°, très difficilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans la ligroïne.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,1830	CO ² = 0,5401	H ² O = 0,1089,
	Substance = 0,1924	N = 14,2	
	Trouvé : C = 80,48	H = 6,67	N = 8,41
	Calculé pour C ²³ H ²² ON ² : C = 80,70	H = 6,43	N = 8,18,

c'est-à-dire pour la triphénylpipéridoxime,



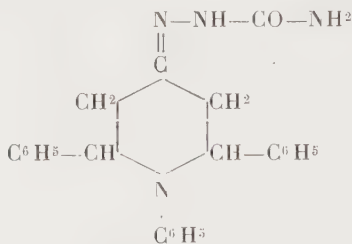
3. Action de la semicarbazide. — Le même mode opératoire que celui qui a servi à préparer l'oxime a été suivi, c'est-à-dire qu'à la solution alcoolique chaude de 6,6 g. de triphénylpipéridone on ajoute, dissous dans le moins d'eau possible, 2,5 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 2,6 g. d'acétate de soude cristallisé.

Il se forme des cristaux de chlorure de sodium et ensuite des cristaux opaques rhomboédriques que l'on peut recueillir à part. Ces derniers se dissolvent très difficilement dans l'alcool absolu bouillant qui, ensuite, laisse déposer par refroidissement une poudre cristalline, laquelle se décompose à son point de fusion, pris par projection sur

bloc, vers 177-180°. Au contraire, si cette substance est chauffée progressivement elle ne fond plus qu'à 217° ce qui indique une modification due au chauffage. Le produit est presque insoluble dans tous les dissolvants usuels, ce qui rend sa cristallisation difficile.

<i>Analyse</i> :	Substance 0,1497	CO ² = 0,4102	H ² O = 0,0881
	Substance 0,1187	N = 14,6	
	Trouvé C = 74,74	H = 6,59	N = 14,34
	Calculé pour C ²¹ H ²¹ ON ¹	C = 75	H = 6,25 N = 14,58

c'est-à-dire pour la triphénylpipéridone semicarbazone :



B. — RECHERCHE DE LA FONCTION AMINE.

1. **Action du chlorure de benzoyle.** — On dissout 10 g. de triphénylpipéridone dans le benzène puis on ajoute 4,5 g. de chlorure de benzoyle et 1,8 g. de potasse finement pulvérisée. Aucun échauffement ne se produit. Au bout de quelque temps, le liquide ne sent plus que faiblement le chlorure de benzoyle. On filtre et on laisse la solution benzénique s'évaporer à l'air libre. Il se dépose d'abord un produit blanc que l'on peut recueillir à part, puis ensuite, presque à la fin, une masse jaune.

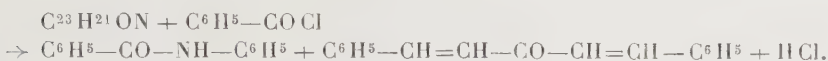
Le premier produit, qui est le plus abondant, après plusieurs cristallisations dans le benzène bouillant donne de petites lamelles brillantes, blanches, fondant à 159-160°. Elles sont facilement solubles à chaud dans le benzène, mais, par refroidissement, elles se déposent abondamment.

En reprenant le point de fusion comparativement avec un peu de benzoylanilide, on constate l'identité des points de fusion des deux échantillons. Le premier produit obtenu est de la benzoylanilide.

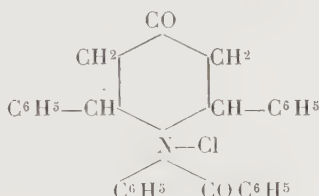
Quant au résidu jaune, qui est plus soluble dans le benzène froid, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, où il est très peu soluble à froid mais davantage à chaud, puis dans l'éther, il se présente sous

forme d'écaillés jaunes fondant à 112°, et ne renfermant pas d'azote. C'est de la dibenzalacétone comme le montre la prise du point de fusion par comparaison avec un échantillon de ce dernier corps.

Les rendements, quoique mauvais en produits purs, sont cependant suffisants pour montrer que 1 mol. de triphénylpipéridone fournit environ 0,6 mol. de benzoylanilide et 0,7 mol. de dibenzalacétone. La réaction est donc la suivante :

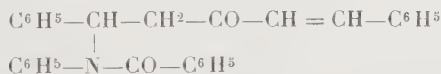


Interprétation de la réaction. — En général, le chlorure de benzoyle réagit sur les amines primaires et secondaires, à l'exclusion des amines tertiaires. Cependant, il peut se combiner avec celles-ci, mais le composé d'addition formé est instable. Tantôt il se décompose sous certaines influences en ses éléments, par exemple le produit d'addition du chlorure de benzoyle et de la pyridine, tantôt il se détruit avec rupture de chaîne azotée. C'est ce dernier cas qui se produit ici. Il se forme d'abord :



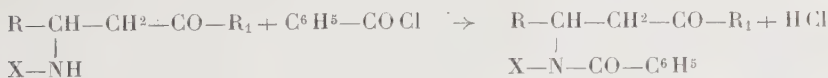
qui se décompose comme il a été indiqué plus haut.

Il faut noter que si l'on avait affaire à la formule (II) le dérivé benzoylé formé



ne serait pas stable et se décomposerait également en benzoylanilide et en dibenzalacétone.

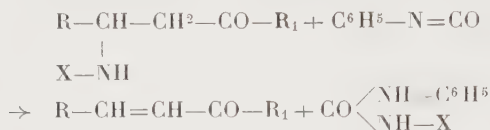
L'étude des cétones β anilénées montre en effet que celles-ci donnent également, par action du chlorure de benzoyle, une imide de l'acide benzoïque et une cétone α,β-éthylénique. On a d'abord :



puis, aussitôt après,



2. **Action de l'isocyanate de phényle.** — L'isocyanate de phényle réagit de façon analogue sur les cétones β anilénées en donnant



Mais, par contre, en opérant comme je l'ai indiqué en détail à propos de la phénylanilimodiéthylcétone, j'ai constaté que l'isocyanate de phényle ne réagit pas sur la triphénylpipéridone. Cela amène à conclure que ce corps ne renferme pas de fonction amine primaire ou secondaire et, en particulier, qu'il ne répond pas à la formule (II).

3. **Action de l'iodure de méthyle.** — L'iodure de méthyle ne réagit pas à froid, ou même quand on le chauffe à l'ascendant avec de la triphénylpipéridone. Il est donc nécessaire d'opérer en tube scellé.

Pour un chauffage à 120° pendant 2 h. ou à 105° pendant 4 h., il n'y a que réaction partielle et du mélange souillé par des produits de décomposition il m'a été impossible d'isoler l'iodométhylate de la triphénylpipéridone ou tout autre corps défini.

C. — RECHERCHE DE LA FONCTION ÉTHYLÉNIQUE.

La méthode la plus commode pour caractériser une liaison éthylnique est basée sur ce que la présence de celle-ci rend le corps oxydable par une solution étendue, froide et neutre, de permanganate de potassium. En l'absence d'une double liaison, il n'y a pas réduction du permanganate si l'on n'a pas affaire à une aldéhyde, un dérivé acétylnique, etc. Le procédé permet ainsi d'établir avec certitude qu'il n'existe pas de liaison éthylnique en chaîne ouverte.

La triphénylpipéridone est insoluble dans l'eau et le permanganate est insoluble dans le benzène. Il faut donc trouver un dissolvant de la triphénylpipéridone et du permanganate, qui ne réduise pas ce dernier. L'acétone pure convient très bien.

Pour s'en procurer, on rectifie soigneusement de l'acétone déjà pure, puis on lui ajoute un peu d'une solution aqueuse de permanganate à 5 % jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus réduite. On distille l'acétone, puis on rectifie à nouveau en ne recueillant que ce qui passe dans un intervalle de 2°.

On dissout séparément 3,3 g. de triphénylpipéridone et 1 g. de

permanganate de potassium dans l'acétone ainsi obtenue. On verse alors goutte à goutte la solution permanganique dans la solution de triphénylpipéridone, en agitant celle-ci. Les premières gouttes sont décolorées, mais ensuite la coloration rouge persiste assez longtemps tandis que, dans un essai comparatif effectué avec un corps renfermant une liaison éthylénique, la benzalméthyléthylcétone, il y a décoloration immédiate.

La formule (II), où se trouve une double liaison, ne peut donc pas convenir pour représenter la triphénylpipéridone.

D. — RÉACTIONS PARTICULIÈRES.

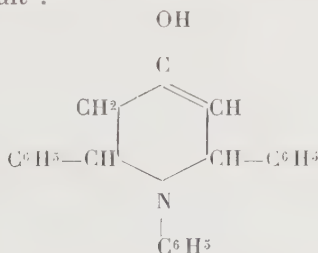
1. **Action des acides anhydres.** — Les acides dilués ne se combinent pas à la triphénylpipéridone mais les acides concentrés produisent une rupture de chaîne avec formation de dibenzalacétone et d'aniline. La réaction est aussi nette avec l'acide acétique cristallisable qu'avec un acide fort comme l'acide sulfurique.

Si l'on chauffe pendant quelque temps de la triphénylpipéridone avec de l'acide acétique cristallisable en grand excès, elle s'y dissout peu à peu avec une coloration jaune. Par addition d'eau, il se précipite un corps huileux qui ne tarde pas à cristalliser.

Ce produit, recristallisé de sa solution étherée, donne des lamelles jaunes, très brillantes, fondant à 112° et ne renfermant plus d'azote. C'est de la dibenzalacétone.

Quant à la liqueur aqueuse, après neutralisation par la soude et distillation, il est facile d'y caractériser l'aniline scindée de la triphénylpipéridone par l'action de l'acide acétique.

2. **Essai d'obtention de la forme érolique.** — A une solution alcoolique chaude de triphénylpipéridone, on ajoute un peu d'une solution de méthylate ou d'éthylate de sodium. Par refroidissement, le corps primitif cristallise non modifié. Il n'y a donc pas formation de l'érolique qui serait :



3. **Tentatives d'hydrogénation.** — Les divers essais d'hydrogénation auxquels j'ai procédé m'ont toujours donné des corps sirupeux desquels je n'ai pu isoler aucun produit bien défini. La raison de ces échecs est due sans doute aux quantités trop faibles sur lesquelles j'opérais.

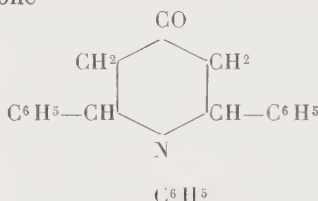
Les essais d'hydrogénation ont été effectués :

- 1° Par le sodium en solution dans l'alcool absolu à froid ou à chaud;
- 2° Par l'amalgame de sodium ou l'amalgame d'aluminium.

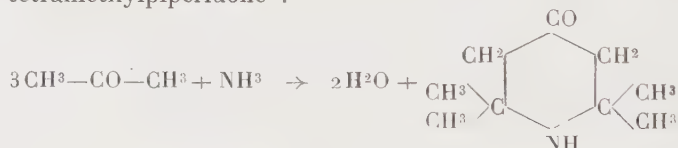
Résumé. — Les essais précédents montrent que la formule acyclique du corps que j'ai obtenu par condensation de l'acétone et de la benzylidène aniline n'est pas acceptable. Elle est notamment en opposition avec les faits suivants :

- 1° Non-réaction de l'isocyanate de phényle;
- 2° Non-réaction de la pipéridine;
- 3° Non-existence d'une liaison éthylénique.

On peut donc admettre, comme suffisamment démontré, que le produit de condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline est une triphénylpipéridone



La formation de ce corps peut, du reste, être comparée à celle de la triacétonamine à partir de l'acétone et de l'ammoniaque qui donne de la tétraméthylpipéridone :

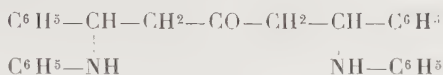


E. — SYNTHÈSE DE LA TRIPHÉNYLPIPÉRIDONE EN PARTANT DE LA BENZYLIDÈNE ACÉTONE.

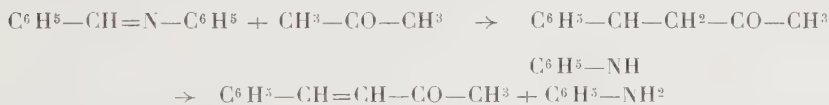
Étant donnée la formule que j'ai attribuée au produit de condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline, j'ai pensé que si l'on remplaçait l'acétone par la benzylidène acétone, on devrait réussir

à obtenir le même résultat. C'est d'ailleurs ce que j'ai constaté (Charles MAYER, *Bull. Soc. chim. France*, 1904, p. 985). En effet, une solution alcoolique d'un mélange équimoléculaire de benzyldène aniline et de benzyldène acétone laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux jaunes qui, recristallisés dans l'alcool, se présentent sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 205° et répondant à la formule $C^{23}H^{21}ON$. Comme la triphénylpipéridone, préparée à partir de l'acétone, ce corps donne une oxime en petits cristaux brillants fondant à 220-221°. L'identité des deux composés n'est donc pas douteuse.

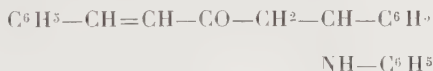
Comme je l'ai indiqué, j'ai supposé dès l'origine pour expliquer la formation de triphénylpipéridone à partir de l'acétone, la formation d'un terme intermédiaire hypothétique :



Cette explication a été critiquée plus tard par MACOVSKI et SILBERG (*loc. cit.*) qui ont émis l'opinion que la réaction se faisait de la façon suivante :



Puis la benzyldène acétone formée se combinerait à une nouvelle molécule de benzyldène aniline pour donner



et ce serait ce corps qui conduirait au résultat final par fermeture de chaîne.

Je vois d'ailleurs à cela d'autant moins d'objection que dans le *Bulletin de la Société chimique de France* du 5 septembre 1904, page 986, j'avais indiqué que l'on pouvait obtenir la triphénylpipéridone en faisant réagir la benzyldène acétone sur la benzyldène aniline et que dans ce cas le composé intermédiaire est nécessairement



Mais l'une des explications n'exclut pas nécessairement l'autre, car l'existence de dérivés dianilins est parfaitement concevable,

puisque dans le cas de l'éther acétone dicarbonique on peut isoler ceux-ci.

L'ensemble des résultats que je viens d'exposer et que j'ai publié en 1904 et 1905 dans le *Bulletin de la Société chimique de France* semblait établir d'une façon suffisamment probante les formules que j'avais proposées. Néanmoins, j'ai été heureux de constater quelques années plus tard que PETRENKO-KRITSCHENKO (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 40, 1907, p. 2882; 1909, p. 3688), en refaisant les expériences que je viens de décrire, a confirmé entièrement ces résultats. En effet, il a montré que les composés de la triphénylpipéridone que j'avais obtenus, soit à partir de l'acétone, soit à partir de l'éther acétone dicarbonique, pouvaient être transformés par l'application des méthodes classiques de transformation en dérivés de la pyridone. Ceci démontre complètement qu'avec l'acétone et l'éther acétone dicarbonique, les imines sont susceptibles de se condenser avec fermeture de chaîne comme je l'avais indiqué dès le début de mon travail.



CHAPITRE II.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE AVEC DIVERSES IMINES.

RÉSUMÉ. — *Si, dans la condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline on remplace cette dernière par d'autres imines, on obtient suivant les cas, soit des produits d'addition en chaîne ouverte, soit avec fermeture de chaîne des dérivés de la pipéridone, soit, enfin, aucune réaction.*

CONDENSATION AVEC LES BENZYLIDÈNETOLUIDINES.

Le cas le plus intéressant est constitué par les résultats que fournissent les trois benzylidènetoluidines. En employant, en effet, le même mode opératoire que pour obtenir la triphénylpipéridone, c'est-à-dire en abandonnant à elle-même une solution alcoolique d'acétone et d'imine à condenser, j'ai constaté que ces trois benzylidènetoluidines se comportaient chacune d'une façon différente.

La benzylidène-orthotoluidine ne m'a rien donné, probablement par empêchement stérique.

La benzylidènemétatoluidine m'a fourni un composé qui s'est formé par fermeture de chaîne en donnant de la diphenylmétatolylpipéridone.

La benzylidène-paratoluidine, enfin, a réagi en donnant un produit de condensation en chaîne ouverte que l'on peut désigner sous le nom de paratolylaminophényléthylstyrylcétone.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE AVEC LA BENZYLIDÈNE-MÉTATOLUIDINE.

En dissolvant dans l'alcool 20 g. de benzylidène-métatoluidine et 6 g. d'acétone, il s'est déposé au bout de 20 jours 2 g. d'une masse cristalline jaune qui a continué à augmenter ensuite.

Au bout de 50 jours il s'est formé 3 g. de produit. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool bouillant, se présente sous forme de petits cristaux blancs et brillants, fondant à 181°. Ces cristaux sont très peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène et l'acétone, mais un peu plus à chaud.

Insolubles dans la ligroïne. L'analyse correspond à la formule $C^{24}H^{23}ON$.

Analyse : Trouvé : C = 84,83 H = 6,67 N = 4,34
 Calculé pour $C^{24}H^{23}ON$: C = 84,70 H = 6,76 N = 4,10

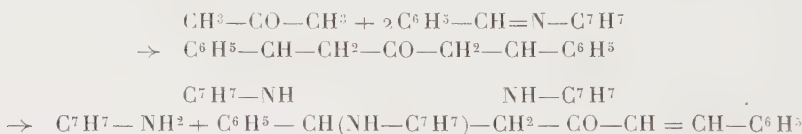
J'ai encore obtenu le même corps en abandonnant à lui-même, en solution alcoolique, un mélange équimoléculaire de benzyldène-acétone et de benzyldénemétatoluidine



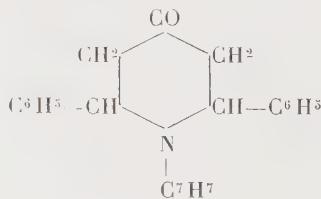
De même que la triphénylpipéridone, ce corps se dissout à chaud dans l'acide acétique cristallisable pour donner une liqueur jaune qui, par addition d'eau, laisse une huile qui ne tarde pas à cristalliser. En purifiant le produit obtenu, on obtient de grandes écailles jaunes fondant à 112° et identiques à la dibenzalacétone. L'acide sulfurique produit à froid la même réaction.

Quand on essaie de faire le dérivé benzoylé par l'action du chlorure de benzoyle, il y a encore rupture de la molécule et formation de dibenzalacétone et du dérivé benzoylé de la métatoluidine.

Étant donnée la facilité avec laquelle la métatoluidine est enlevée de la molécule et aussi la formation du même composé par addition de 1 mol. de benzyldénemétatoluidine et de 1 mol. de benzyldène-acétone, on peut se demander si la condensation ne s'est pas faite sans fermeture de chaîne en donnant de la métatolylaminophényl-éthylstyrylcétone de la façon suivante :



S'il en était ainsi, on devrait pouvoir caractériser dans ce composé l'existence d'une fonction éthylénique ainsi que celle d'une fonction amine secondaire. Nous allons voir qu'il n'en est rien. Pour expliquer la non existence des deux fonctions précédentes, on est donc amené à conclure qu'il y a fermeture de chaîne pour donner naissance à la diphenylmétatolylpipéridone symétrique



Les raisons qui militent en faveur de cette formule sont les mêmes que pour la triphénylpipéridone :

1^o Non réduction sensible du permanganate de potassium dans l'acétone pure, ce qui indique l'absence d'une liaison éthylnique en chaîne ouverte;

2^o Non réaction de l'isocyanate de phényle;

3^o La pipéridine, qui détache l'amine dans le cas des dérivés anilins en chaîne ouverte, est sans action sur le produit de la condensation de l'acétone avec la benzylidène-métatoluidine.

Dans ces conditions, on peut conclure que le produit que j'ai isolé ci-dessus est de la diphénylmétatolylpipéridone symétrique.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE AVEC LA BENZYLIDÈNE-PARATOLUIDINE.

En opérant dans les mêmes conditions que pour préparer la diphénylmétatolylpipéridone, on obtient avec l'acétone et la benzylidène-paratoluidine une masse jaune qui se dépose peu à peu de la solution alcoolique des composants.

Après plusieurs recristallisations dans l'alcool, on a de petits cristaux légèrement colorés en jaune, fondant à 138° et présentant à peu près les mêmes solubilités que le produit obtenu avec la benzylidène-métatoluidine. Comme lui, il est décomposé par l'acide sulfurique ou l'acide acétique en dibenzalacétone et il possède la même formule brute $C^{24}H^{23}ON$, mais il s'en différencie nettement en ce que :

1^o Il réduit très facilement le permanganate de potassium;

2^o Il est décomposé par l'isocyanate de phényle en donnant de la dibenzalacétone et de la phénylparatolylurée, corps se présentant sous forme d'aiguilles prismatiques fondant à 226° et dont l'analyse correspond à la formule $C^{14}H^{14}ON^2$;

3^o Par ébullition en solution alcoolique en présence de quelques gouttes de pipéridine, il est décomposé en dibenzalacétone et paratoluidine.

La condensation de l'acétone avec la benzylidène-paratoluidine, à la différence de ce qui se passe avec la benzylidéneaniline et la benzylidénemétatoluidine, donne donc un composé en chaîne ouverte répondant à la formule



ce qui en fait de la paratolylaminophényléthylstyrylcétone.

CONDENSATION DE L'ACÉTONE AVEC LA PIPÉRONYLIDÈNE ANILINE.

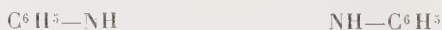
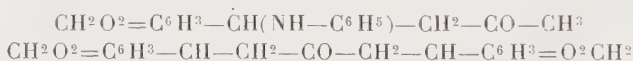
Une solution alcoolique d'acétone et de pipéronylidène aniline n'ayant rien donné au bout de plusieurs mois, je croyais, comme le fait s'était déjà produit avec quelques autres imines, que la condensation ne se ferait pas quand, enfin, il a commencé à se faire un dépôt constitué par une masse cristalline jaune.

Après recristallisation dans l'alcool où ce corps est peu soluble à froid, on obtient de fines aiguilles jaunes feutrées. Elles fondent à 188° et sont peu solubles dans l'alcool ou le benzène à froid, mais un peu plus à chaud. L'acide sulfurique dissout ce corps avec une belle coloration rouge fuchsine qui disparaît immédiatement par addition d'eau.

Ce composé n'est pas modifié par ébullition en solution alcoolique avec quelques gouttes de pipéridine.

L'analyse montre qu'il ne renferme pas d'azote et répond à la formule $C^{19}H^{14}O^5$. Ce produit paraît identique au dipipéronylidène acétone obtenu par HABER en condensant le pipéronal et l'acétone au moyen de la soude (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 24, p. 617). Le point de fusion indiqué par HABER était de 185°.

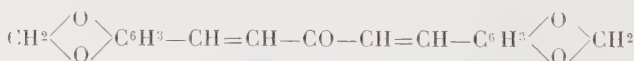
La formation de ce produit à partir de la pipéronylidène aniline s'explique facilement en admettant que, suivant la règle, il s'est produit dans une première phase l'un des composés ci-dessous :



ou



qui, étant instables, donnent finalement par perte d'aniline



CHAPITRE III.

CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE ANILINE AVEC LES CÉTONES GRASSES AUTRES QUE LA DIMÉTHYLACÉTONE.

RÉSUMÉ. — La benzylidène aniline se condense avec les cétones grasses méthy-
lées $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{R}$ telles que

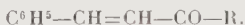
Méthyléthylcétone;
Méthylisopropylcétone;
Méthylpropylcétone;
Méthylbutylcétone;
Méthylhexylcétone;
Méthylheptylcétone;
Méthylnonylcétone;

pour donner des produits d'addition du type

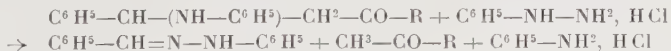


Les composés obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

1° Sous l'action des acides concentrés, des chlorures d'acide, de l'isocyanate de phényle, et de la pipéridine, ils perdent 1 mol. d'aniline pour former une cétone $\alpha\beta$ -éthyl-
lénique



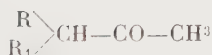
2° Sous l'action du chlorhydrate de phénylhydrazine (ou du chlorhydrate de semi-
carbazine), la chaîne hydrocarbonée est rompue. Il se forme de la benzylidènephényl-
hydrazone et la cétone primitive est régénérée.



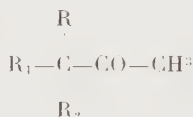
Après avoir obtenu un produit de condensation avec la benzylidène-
aniline et l'acétone, j'ai remplacé cette dernière par un certain nombre
de cétones renfermant le groupe $-\text{CO} - \text{CH}^3$ et j'ai obtenu des pro-
duits d'addition de 1 mol. d'imine avec 1 mol. de cétone toutes les
fois que cette dernière est de la forme



ou de la forme



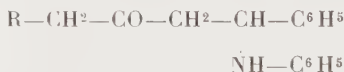
Au contraire, avec les cétones grasses du type



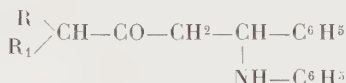
je n'ai rien obtenu.

Il y a là sans doute un empêchement stérique qui ne se produit pas cependant avec l'acétophénone, comme on le verra dans le chapitre suivant relatif aux cétones aromatiques.

Quand une réaction se produit, elle porte uniquement sur le groupe méthyle pour donner des composés du type



ou du type



Contrairement à ce qui se passe avec l'acétone, le produit obtenu ne paraît pas pouvoir fixer une seconde molécule d'imine pour donner ensuite, par fermeture de chaîne, un composé pipéridonique.

La soudure des imines avec les cétones méthylées pourrait se faire théoriquement en d'autres points de la chaîne, mais il n'en est pas ainsi. Ceci est démontré par le fait que tous les produits d'addition obtenus sont décomposés par l'acide sulfurique concentré, l'acide acétique cristallisable, le chlorure de benzoyle ou d'acétyle, l'isocyanate de phényle, la pipéridine, etc., pour donner, d'une part, une cétone $\alpha\beta$ -éthylénique et, d'autre part, l'amine qui avait servi à préparer l'imine primitive.

Mode opératoire. — Il suffit de dissoudre dans l'alcool un mélange équimoléculaire d'une imine et d'une cétone ayant un groupe $-\text{CO} - \text{CH}^3$ pour qu'au bout d'un temps plus ou moins long il se dépose peu à peu un composé cristallin, généralement peu soluble dans l'alcool froid. La purification ne présente pas de difficulté étant donné que les cétones β -anilinéées sont généralement assez facilement solubles dans l'alcool bouillant, d'où elles cristallisent par refroidissement.

PROPRIÉTÉS DES CÉTONES β -ANILINÉES.

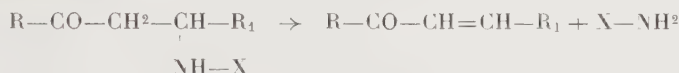
Ces corps sont en somme des cétones ayant en position β une fonction amine secondaire.

Comme je l'ai indiqué dans l'historique, quelques-uns de ces corps étaient déjà connus, mais les auteurs qui les avaient obtenus n'en avaient pas fait l'étude, si ce n'est pour essayer d'obtenir des isomères correspondant à la forme cétonique, énolique et cétoénolique de l'éther acétylacétique.

Dans ces conditions, il m'a été nécessaire de déterminer la manière de se comporter des cétones β -aminées vis-à-vis des réactifs les plus intéressants.

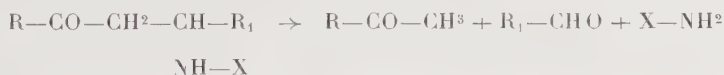
Sous l'action des réactifs classiques, les cétones anilénées réagissent de trois façons différentes :

1^o Soit en perdant simplement l'amine pour donner une cétone $\alpha\beta$ -éthylénique



Cette réaction est produite notamment par les acides concentrés, le chlorure de benzoyle, le chlorure d'acétyle, la pipéridine, l'isocyanate de phényle.

2^o Soit en subissant une dislocation plus profonde, en fournissant l'aniline, l'aldéhyde et la cétone génératrices



C'est ce qui arrive avec les chlorhydrates de phénylhydrazine et de semicarbazide, ces corps se combinant à l'aldéhyde formée pour donner une phénylhydrazone ou une semicarbazone;

3^o Enfin, dans certains cas, les cétones β -anilénées réagissent d'une façon normale. C'est ce qui semble avoir lieu avec l'hydroxylamine.

CONDENSATION DE LA MÉTHYLÉTHYLCÉTONE AVEC LA BENZYLIDÈNE ANILINE.

8 g. de méthyléthylcétone sont ajoutés à une solution alcoolique de 18 g. de benzylidène aniline.

Au bout de 6 à 8 jours, il commence à se déposer une petite quantité d'une masse mal cristallisée.

Après plusieurs recristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'il ait un point de fusion parfaitement fixe, ce corps se présente sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 120-121°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool chaud, mais par refroidissement il se dépose rapidement. Il est très soluble dans le benzène, insoluble dans la ligroïne, soluble dans l'éther sauf quand ce solvant contient déjà de l'eau.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,3156	CO ² = 0,9318	H ² O = 0,2187
Substance = 0,2715	N = 13,3	
Trouvé : C = 80,52	H = 7,77	N = 5,62
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ ON : C = 80,63	H = 7,51	N = 5,53
Poids moléculaire : Substance = 0,632	Benzène = 20,2	Ab. = 0° 60
Trouvé : M = 261	Calculé : M = 253	

C'est donc bien le produit d'addition de 1 mol. de benzylidène-aniline à 1 mol. de méthyléthylcétone. On peut le désigner sous le nom de phénylanilinodiéthylcétone.

Revenons maintenant à l'étude de la solution alcoolique génératrice.

Le dépôt de phénylanilinodiéthylcétone continue ensuite à se faire lentement, mais au bout de 20 à 30 jours il cesse. Le poids recueilli total n'est que de 1 ou 2 g. et la solution alcoolique est devenue un peu sirupeuse et colorée en jaune. Les réactifs et le composé obtenu étant blancs ou incolores, cette coloration doit être attribuée à une réaction accessoire dont le produit serait jaune. Or, j'ai remarqué que la benzylidène-aniline laissée à l'air jaunissait un peu et que les diverses cétones β-anilénées que j'ai obtenues possédaient la même propriété d'une façon encore plus sensible.

Pour y remédier, on fait bouillir fortement, pendant assez longtemps, le mélange de benzylidène-aniline et de cétone dans l'alcool de façon à chasser l'air et on laisse dans le ballon bien bouché et à peu près plein. Dans ces conditions, le rendement est sensiblement amélioré.

J'ai laissé à elle-même pendant trois mois une semblable préparation. Après ce laps de temps, j'ai séparé par filtration le produit formé et j'ai traité le liquide afin de rechercher quels étaient les produits qui s'y trouvaient exactement.

Soumis à l'évaporation à l'air libre, on obtient un sirop qui, après de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'alcool et le benzène, m'a donné uniquement un peu de benzylidène-aniline.

En faisant varier la température, la concentration des réactifs, le

degré de l'alcool, etc., la rapidité de la réaction ne varie pas dans de bien grandes proportions. A cause du temps considérable demandé pour avoir des résultats sensibles, il est difficile d'avoir des températures constantes. Une basse température, environ 0°, augmente le rendement jusque vers 10 % du rendement théorique.

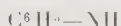
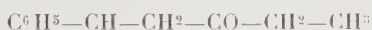
Il est préférable d'opérer en solution concentrée, mais sans atteindre le point de cristallisation de la benzyldène-aniline.

Quant à l'alcool, son degré alcoolique a une notable influence. Il peut varier de 96° à 100°. Plus l'alcool est concentré, mieux s'opère la cristallisation de la phénylanilinodiéthylcétone. L'agitation mécanique amène plus rapidement le dépôt de ce composé.

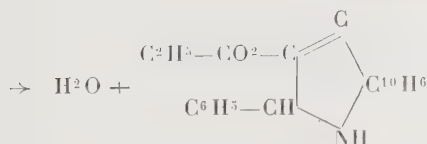
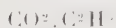
La pureté des réactifs a une certaine influence : en particulier, il faut employer de la benzyldène-aniline purifiée par plusieurs cristallisations dans des mélanges de benzène et de ligroïne.

Dans ces conditions, avec 20 g. de méthyléthylcétone j'ai pu obtenir jusqu'à 19 g. de phénylanilinodiéthylcétone, ce qui constitue un progrès sensible en comparaison du résultat obtenu dans mes premiers essais.

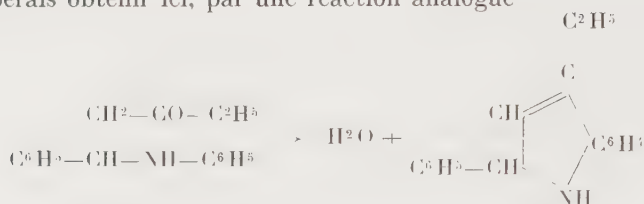
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA PHÉNYLANILINO DIÉTHYLCÉTONE.



1. **Action de l'acide sulfurique.** — MM. SIMON et CONDUCHE (*Bull. Soc. chim. France*, t. 31, p. 949), en traitant par l'acide sulfurique concentré le produit d'addition de la benzyldène-β-naphtylamine avec l'éther oxalacétique, ont obtenu par déshydratation une dihydro-naphtoquinoléine



J'espérais obtenir ici, par une réaction analogue



de l'éthylphényldihydroquinoléine. Mais il n'en fut rien.

La phénylanilinodiéthylcétone mise en contact d'acide sulfurique concentré s'y dissout assez rapidement, en donnant une coloration brune. En versant sur de la glace, la coloration brune disparaît aussitôt et il se sépare une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Il suffit d'agiter avec de la ligroïne pour la dissoudre complètement et la solution obtenue donne par évaporation des feuillets fondant à 38-39°.

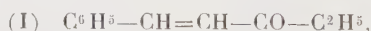
Ce corps ne renferme plus d'azote, mais il est facile de caractériser l'aniline dans la liqueur sulfurique, filtrée après avoir été abandonnée à elle-même pendant un jour ou deux. En effet, additionnée alors de glace et de nitrite de soude on a un diazoïque qui, par addition à une solution très alcaline de β -naphtol, donne une matière colorante rouge, tout à fait semblable à celle que l'on obtient en partant de l'aniline.

Quant au composé cristallisé, l'analyse a donné les résultats suivants :

Analyse : Substance = 0,1410	CO ² = 0,4256	H ² O = 0,097
Trouvé : C = 82,37	H = 7,71	
Calculé pour C ¹¹ H ¹² O : C = 82,50	H = 7,50	

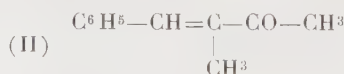
Or, on connaît deux cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques répondant à cette formule.

L'une, l'éthylstyrylcétone



se prépare en condensant la benzaldéhyde et la méthyléthylcétone par la soude. Elle cristallise de la ligroïne en feuillets fondant à 38-39°, elle donne une oxime fondant à 85-86° et une phénylhydrazone fondant à 101°. Sa constitution ne fait pas de doute depuis un travail de HARRIES et MULLER (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 35, p. 968) qui en ont étudié les produits d'hydrogénation.

L'autre, l' α -méthylbenzalacétone



est obtenue en opérant la condensation par l'acide chlorhydrique au lieu de la soude. Elle fond également à 38°, mais se présente sous forme d'aiguilles et sent le camphre. Son oxime fond à 103-104° et sa phénylhydrazone à 105°.

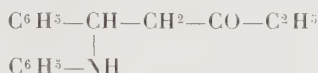
Le corps que j'ai obtenu ne sent pas le camphre et, en outre, son oxime, préparée en ajoutant à une solution aqueuse bouillante du composé primitif de chlorhydrate d'hydroxylamine et de la soude en quantité calculée, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 87°.

Quant à la phénylhydrazone, qui ne présente pas de différence bien sensible dans les deux cétones précédentes, elle fond à 101-102°.

La cétone éthylénique, qui se forme par action de l'acide sulfurique, répond donc à la formule (I) de l'éthylstyrylcétone



ce qui confirme pour le dérivé aniliné la formule



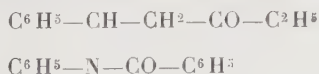
Mécanisme de l'action de l'acide sulfurique :

Toutes les cétones β-anilénées que j'ai obtenues donnent une coloration assez intense avec l'acide sulfurique concentré. Cette coloration disparaît aussitôt quand on dilue la solution avec de l'eau. Elle est caractéristique des cétones αβ-éthyléniques produites par le départ de l'amine et est indépendante de la nature de celle-ci.

2. Action de l'acide acétique cristallisé. — La réaction précédente se reproduit avec tous les acides concentrés et je l'ai vérifiée également pour l'acide phosphorique, pour l'acide formique et même pour l'acide acétique.

Si dans 200 cm³ d'acide acétique cristallisable on fait dissoudre 5 à 6 g. de phénylanilinodiéthylcétone, il se produit une coloration jaune. En versant la solution dans l'eau, il se forme un précipité blanchâtre qui se rassemble à la surface en une couche huileuse, qui ne tarde pas à cristalliser et qu'il est facile d'identifier avec la benzalméthyléthylcétone.

3. Action du chlorure de benzoyle. — Le chlorure de benzoyle réagit sans doute d'abord normalement pour donner un dérivé benzoylé



mais celui-ci est instable et il se scinde en benzalméthyléthylcétone et en benzoylanilide.

12,5 g. de phénylanilinodiéthylcétone sont dissous dans le benzène. On ajoute 3 g. de potasse réduite en poudre très fine et 7 g. de chlorure de benzoyle. On agite : il se produit un faible échauffement.

L'odeur du chlorure de benzoyle disparaît assez rapidement. On filtre : si l'on n'a pas mis assez de benzène, le résidu contient une substance organique qui se dissout dans un excès de benzène.

La solution benzénique évaporée abandonne une masse blanche que l'on recueille, puis à la fin il reste un sirop. Ce sirop, abandonné dans le vide pendant quelques jours pour enlever les dernières traces de benzène, est repris par un peu de ligroïne qu'on ne laisse en contact que peu de temps.

La ligroïne par évaporation donne, parmi des matières sirupeuses, quelques cristaux. Ceux-ci sont recueillis et, après plusieurs nouvelles cristallisations dans la ligroïne, on obtient des écailles incolores fondant à 38-39°.

C'est de la benzalméthyléthylcétone.

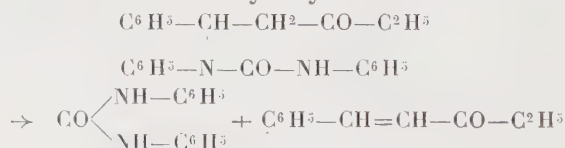
Quant à la substance blanche, peu soluble dans le benzène à froid mais facilement à chaud, elle donne après plusieurs cristallisations dans ce solvant des lamelles fondant à 159-160°. C'est de la benzoylanilide.

4. Action du chlorure d'acétyle. — Le chlorure de benzoyle provoque assez souvent des ruptures, ce que fait moins fréquemment le chlorure d'acétyle.

Dans l'espoir d'obtenir un dérivé acétylé stable, j'ai employé également le chlorure d'acétyle. Mais il y a encore ici scission de la molécule et l'on obtient de l'acétanilide et de la cinnaményléthylcétone.

5. Isocyanate de phényle. — On sait avec quelle facilité réagissent les amines primaires et secondaires sur l'isocyanate de phényle pour donner des urées substituées. A ma connaissance, on n'a pas encore signalé d'exception et pas davantage la production d'une rupture dans la molécule d'amine par suite de l'action de l'isocyanate de phényle.

Avec la phénylanilinodiéthylcétone, il est donc intéressant de faire remarquer que la réaction n'a lieu qu'à une température relativement élevée, environ 130°, et que l'urée formée est décomposée en diphénylurée et en cinnaményléthylcétone



Comme l'isocyanate de phényle donne lui-même par l'action de l'eau de la diphenylurée



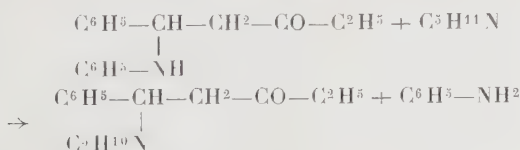
il convient de prendre des précautions spéciales pour éviter l'action de l'humidité, afin de n'avoir pas à tenir compte de cette dernière réaction.

10 g. de phénylanilindiéthylcétone et 5 g. d'isocyanate de phényle sont placés dans un petit ballon bien sec, fermé par un bouchon percé d'un trou dans lequel est adapté un tube à chlorure de calcium établissant la communication avec l'extérieur, tout en empêchant l'accès de l'humidité dans le ballon. Lors du mélange des réactifs, aucun échauffement ne se produit. En chauffant au bain-marie, je n'ai également observé aucune modification mais, au bain d'huile, le mélange, primitivement liquide, se solidifie et l'odeur piquante de l'isocyanate de phényle, extrêmement vive auparavant, est devenue peu sensible.

Après refroidissement, on lave à la ligroïne qui enlève la benzalméthyléthylcétone et le petit excès d'isocyanate de phényle. Cette solution, évaporée à l'air humide pour décomposer ce dernier corps, puis reprise par un peu de ligroïne, donne, après évaporation de celle-ci, la benzalméthyléthylcétone, qu'il suffit de purifier par deux nouvelles cristallisations dans la ligroïne pour l'obtenir fondant exactement à 38-39°.

Quant à la partie non dissoute dans la ligroïne, elle se dissout dans l'alcool chaud qui abandonne, par refroidissement, des aiguilles incolores de diphenylurée fondant à 235°. Pour être plus sûr de cette identification, il en a été fait le dosage d'azote qui a donné des résultats concordants avec la formule indiquée.

6. Action de la pipéridine. — La pipéridine se comporte comme les corps précédents, avec quelque différence cependant. Il suffit, en effet, de quelques gouttes de pipéridine pour décomposer de grandes quantités de phénylanilindiéthylcétone. C'est en somme une véritable catalyse que l'on peut expliquer de la façon suivante : d'abord la pipéridine se substituerait à l'aniline



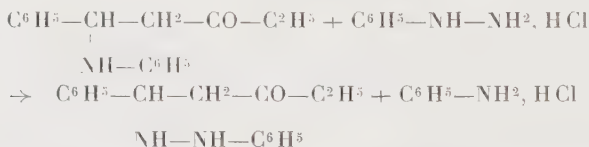
puis le composé formé se scinderait en pipéridine et en cinnaményl-éthylcétone.

A une solution alcoolique de phénylanilinodiéthylcétone, on ajoute quelques gouttes de pipéridine et on laisse en contact pendant un jour. Par évaporation de l'alcool, il reste un sirop coloré en jaune. Celui-ci est lavé à l'eau légèrement acidulée pour enlever la pipéridine et l'aniline. Il est facile ensuite de retrouver cette dernière dans les eaux de lavage. Le sirop est séché dans le vide et épuisé en fractionnant par la ligroïne. Après plusieurs recristallisations du corps obtenu dans ce solvant, on obtient finalement de la cinnaményléthylcétone fondant à 38-39°.

7. Action du chlorhydrate de phénylhydrazine. — On dissout à chaud 25 g. de phénylanilinodiéthylcétone dans l'alcool, puis on ajoute 15 g. de chlorhydrate de phénylhydrazine. On laisse refroidir. Au bout de quelque temps il se dépose des aiguilles prismatiques incolores, mais qui, à l'air, se colorent rapidement en jaune, tandis que le liquide a pris une odeur d'acétone. Les cristaux après recristallisation dans l'alcool fondent à 156°.

Le point de fusion et la forme cristalline montrent que le produit formé est de la benzylidènephénylhydrazone. De plus, chauffé avec les acides dilués, ce composé donne de la benzaldéhyde.

Pour s'expliquer la formation de ce composé, il faut admettre que la phénylhydrazine a d'abord réagi comme la pipéridine en se substituant à l'aniline pour donner une hydrazine



Celle-ci, instable comme l'était le produit de la substitution de la pipéridine à l'aniline, se romprait en benzylidènephénylhydrazine et en méthyléthylcétone



Pour justifier cette façon de voir, il est nécessaire de montrer qu'il s'est bien formé de l'aniline et de la méthyléthylcétone. Dans ce but, on distille avec précaution une partie de l'alcool en employant une colonne pour éviter qu'il ne passe des quantités trop considérables de méthyléthylcétone. On laisse refroidir. Une nouvelle portion de benzylidènephénylhydrazine cristallise, que l'on sépare, ce qui porte à 15 g.

le poids de ce corps obtenu jusqu'ici au lieu de 19,6 g. le nombre théorique.

On distille alors à nouveau en recueillant ce qui passe de 78 à 90°. Il reste alors un sirop.

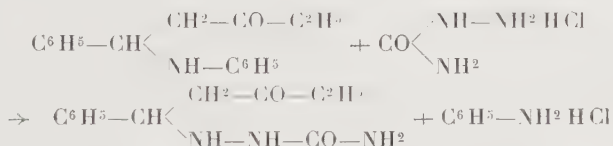
La partie distillée est additionnée d'une solution aqueuse de 11 g. de chlorhydrate de semicarbazide et d'une solution également aqueuse de 13 g. d'acétate de soude cristallisé. Il ne tarde pas à se déposer de petits feuilletts brillants, facilement solubles dans l'eau chaude. Après une cristallisation dans ce solvant, ils fondent à 135-136°.

C'est de la méthyléthylcétone semicarbazone identique à celle obtenue par SCHLOTZ (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 29, 1896, p. 610).

Reste, enfin, à montrer la formation d'aniline.

Le résidu sirupeux est agité avec de l'eau, puis on sépare les parties insolubles. Dans la liqueur aqueuse ainsi obtenue, il est facile de mettre en évidence l'existence de grandes quantités de chlorhydrate d'aniline. Il suffit, en effet, de diazoter et de copuler avec le β-naphtol, comme je l'ai indiqué à plusieurs reprises.

8. Action du chlorhydrate de semicarbazide. — Celui-ci réagit exactement comme le chlorhydrate de phénylhydrazine en donnant d'abord



puis la semicarbazide formée se scinde en benzylidène semicarbazone et méthyléthylcétone.

A la solution alcoolique chaude de 12 g. de phénylanilinodiéthylcétone, on ajoute une solution faite dans le moins d'eau possible de 11 g. de chlorhydrate de semicarbazide.

Au bout de 2 h., il se dépose des aiguilles brillantes. Recristallisées dans l'alcool, elles fondent à 230°. Chauffées avec de l'acide chlorhydrique étendu on sent une forte odeur de benzaldéhyde.

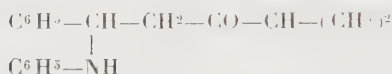
C'est de la benzylidène semicarbazone dont le point de fusion et les solubilités correspondent avec le composé décrit par THIELE (*Liebig's Annalen*, t. 270, p. 34) et CURTIUS (*Journ. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. 52, p. 466).

9. Action de l'hydroxylamine. — L'action du chlorhydrate

d'hydroxylamine ne produit pas les mêmes ruptures de chaîne que les chlorhydrates de phénylhydrazine ou de semicarbazide, mais je n'ai pas réussi cependant à obtenir un produit défini.

CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE-ANILINE AVEC LA MÉTHYLISOPROPYLCÉTONE.

Phénylanilinoéthylisopropylcétone

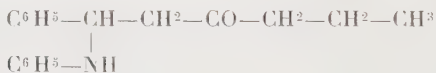


Au bout d'un temps assez long, une quinzaine de jours environ, il commence à se déposer de la solution alcoolique, contenant des quantités équimoléculaires de benzylidène-aniline et d'isopropylcétone, une masse cristalline, molle, colorée plus ou moins en jaune. Le dépôt se continue ensuite lentement mais régulièrement. Au bout de six mois, il se poursuit encore si l'on a suivi les conditions indiquées pour la méthyléthylcétone.

Après recristallisation dans l'alcool, on obtient de petites aiguilles brillantes, rassemblées en écailles. Elles fondent à 119°, sont peu solubles dans l'alcool à froid, mais facilement à chaud, solubles dans l'éther absolu, très solubles dans le benzène, insolubles dans la ligroïne.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,2629	CO ² = 0,7764	H ² O = 0,1872
	Substance = 0,3317	N = 15cm ³ ,7 à 13°	sous 746 mm.
	Trouvé : C = 80,54	H = 7,91	N = 5,47
	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ NO : C = 80,89	H = 7,86	N = 5,24

PHÉNYLANILINOÉTHYLPROPYLCÉTONE.



Quand on met en solution dans l'alcool (200 cm³) :

12 g. de méthylpropylcétone.
27 g. de benzylidène-aniline.

après trois jours on n'observe rien, mais le quatrième il se dépose

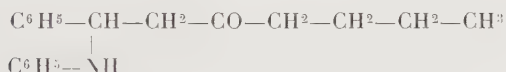
environ 0,8 g. d'un nouveau corps dont la quantité augmente jusqu'à 4 g. après 10 jours. La réaction, ici, est donc beaucoup plus rapide que dans le cas précédent et même dans le cas de la méthyléthylcétone.

Au bout d'un certain temps, le mélange a tendance à devenir sirupeux, le dépôt devient beaucoup plus lent et peut même cesser brusquement. Le corps continue alors à se former mais ne peut plus cristalliser. En évaporant légèrement la solution, il se sépare un sirop d'où il est difficile de retirer le produit cristallisé.

Le corps obtenu se dissout abondamment dans l'alcool bouillant qui, par refroidissement, l'abandonne en aiguilles blanches, soyeuses, feutrées. Pour qu'il soit bien pur, plusieurs cristallisations sont nécessaires. Il fond alors à 88°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,1938	CO ² = 0,5729	H ² O = 0,1383
	Substance = 0,2907	N = 12cm ³ .9 à 13°	sous 766 mm.
	Trouvé : C = 80,62	H = 8,00	N = 5,30
	Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ ON : C = 80,89	H = 7,86	N = 5,24

PHÉNYLANILINOÉTHYLBUTYLCÉTONE.



La solution dans l'alcool de :

15 g. de méthylbutylcétone
et 27 g. de benzylidène aniline

a laissé déposer après quatre jours, 0,6 g. d'un produit coloré en jaune et mal cristallisé dont la quantité a augmenté jusqu'à 2 g. après 10 jours.

Du 11^e au 20^e jour, la solution a laissé déposer à nouveau 2,3 g. de ce produit; du 21^e au 30^e jour il s'est formé un nouveau dépôt de 1,9 g. et du 31^e au 60^e jour, il a été recueilli à nouveau 4,8 g. de ce produit.

Il y a là une décroissance assez régulière mais la formation, même quand elle est devenue très faible, ce qui arrive après trois ou quatre mois, n'en continue pas moins à se faire, ce qui n'a pas lieu pour la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone.

Le produit obtenu, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, donne

des aiguilles blanches fondant à 80°. Ce corps est insoluble dans l'eau comme tous les termes de la série, très soluble dans l'alcool bouillant, mais peu à froid, très facilement soluble dans le benzène.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,3096	CO ² = 0,9202	H ² O = 0,2343
	Substance = 0,3012	N = 13,8 à 19° sous 748 mm.	
	Trouvé : C = 81,65	H = 8,46	N = 1,17
	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁰ ON :	C = 81,13	H = 8,18 N = 1,98

Butylcinnaménylcétone



Cette cétone n'avait pas encore été décrite. Je l'ai obtenue très facilement à partir du corps précédent qui, laissé en contact d'un grand excès d'acide sulfurique concentré, s'y dissout peu à peu en produisant une forte coloration jaune brun.

Quand tout est dissous, ce qui a lieu au bout de 5 à 6 h., plus rapidement encore si l'on agite, on verse la solution sur de la glace pilée. La coloration brune disparaît aussitôt et il se précipite des flocons blancs.

On agite le tout avec de la ligroïne dans une fiole à décantation et l'on sépare la couche surnageante de la partie aqueuse qui est devenue limpide et qui ne renferme plus que de l'acide sulfurique et du sulfate d'aniline. La solution dans la ligroïne est séchée sur du carbonate de potasse sec, puis abandonnée à l'évaporation à l'air libre. Elle donne de longues lamelles incolores de plus de 2 cm. fondant à 40°.

Ce corps est très soluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne et l'alcool, mais insoluble dans l'eau. Il renferme une liaison éthylnique, car il réduit une solution aqueuse étendue (1 %) et froide de permanganate.

Je n'ai pas jugé utile de préparer des dérivés de cette cétone, par exemple sa phénylhydrazone ou sa semicarbazone, parce qu'un semblable travail avait été fait pour d'autres termes de la même série.

Du reste, l'analyse a donné des résultats absolument concordants avec la formule que j'ai indiquée.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,2580	CO ² = 0,7828	H ² O = 0,1997
	Trouvé : C = 82,74	H = 8,60	
	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O :	C = 82,97	H = 8,51

ACTION DES RÉACTIFS SUR LA PHÉNYLANILINOÉTHYLBUTYLCÉTONE.

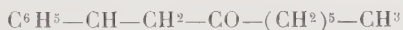
En opérant exactement comme je l'ai indiqué à propos de la phénylanilodiéthylcétone, j'ai vérifié que le chlorure de benzoyle donnait encore ici de la benzoylanilide et de la butylcinnaménilcétone. En remplaçant le chlorure de benzoyle par de la pipéridine, on obtient encore de la butylcinnaménilcétone et de l'aniline. Avec l'isocyanate de phényle, l'aniline est enlevée sous forme de diphenylurée.

Si à une solution alcoolique chaude de phénylanilinoéthylbutylcétone on ajoute une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de phénylhydrazine, il se forme au bout d'un jour une abondante cristallisation de benzylidène phénylhydrazone.

Si l'on remplace le chlorhydrate de phénylhydrazine par le chlorhydrate de semicarbazide, il suffit de quelques heures pour obtenir la formation d'une quantité presque théorique de benzylidène semicarbazone.

Ces réactions montrent donc l'analogie complète du produit d'addition de la méthylbutylcétone à la benzylidène aniline avec celui obtenu au moyen de la méthyléthylcétone.

PHÉNYLANILINOÉTHYLHEXYLCÉTONE.



Le dépôt met quatre jours à apparaître quand on emploie en solution alcoolique un mélange de :

18 g. de benzylidène aniline
et 13 g. de méthylhexylcétone

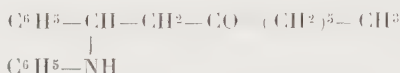
Il est plus lent à se faire qu'avec la méthylbutylcétone, car, après 10 jours, la quantité totale formée est de 1,6 g. environ au lieu de 2 g.

Au produit obtenu, on ajoute deux fois son poids d'alcool puis on chauffe jusqu'à ce qu'il s'y dissolve complètement, ce qui ne tarde pas à avoir lieu. On laisse alors refroidir lentement et le produit cristallise. En répétant plusieurs fois cette opération, et en essorant à

chaque fois les cristaux formés, on obtient des aiguilles soyeuses fondant à 92-93°.

Ce composé est insoluble dans l'eau, très facilement soluble dans le benzène, soluble dans l'éther absolu, insoluble dans la ligroïne.

C'est de la phénylanilinoéthylhexylcétone :



comme le montrent l'analyse et l'étude de ses propriétés.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,2480	CO ² = 0,7406	H ² O = 0,1986
Substance = 0,3417	N = 13,7 sous 760 mm. à 17°	
Trouvé : C = 81,43	H = 8,97	N = 4,62
Calculé pour C ²¹ H ²⁷ ON : C = 81,55	H = 8,73	N = 4,56

J'ai refait avec ce composé toutes les réactions établies dans le cas de la phénylanilinoéthylcétone et j'ai constaté qu'elles s'appliquaient encore ici. Cependant à la place de benzalméthyléthylcétone il se forme de la benzalméthylhexylcétone ou hexylcinnaménylcétone et comme ce composé n'est pas connu, il y a lieu d'indiquer ses propriétés.

Hexylcinnaménylcétone



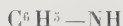
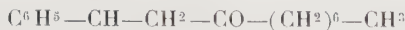
Pour préparer ce corps à partir du dérivé aniliné correspondant, la méthode la plus commode consiste à traiter ce dernier par l'acide sulfurique concentré ou l'acide acétique cristallisable.

Sur 10 g. de phénylanilinoéthylhexylcétone, on verse 200 cm³ d'acide sulfurique concentré qui le dissout lentement en donnant une forte coloration brune.

Quand tout est dissous, on verse sur de la glace pilée. Il se précipite un corps blanc tandis que la coloration brune disparaît aussitôt. On agite avec de la ligroïne, puis on sépare celle-ci qui a dissous toutes les parties blanches. Par évaporation, cette solution dans la ligroïne abandonne des aiguilles incolores, fondant à 34°. Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther et la ligroïne, mais insolubles dans l'eau.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1975	CO ² = 0,6048	H ² O = 0,1651
Trouvé : C = 83,51	H = 9,38	
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ O : C = 83,33	H = 9,25	

PHÉNYLANILINOÉTHYLHEPTYLCÉTONE.



J'ai obtenu ce corps par la condensation de la benzyldène aniline avec la méthylheptylcétone.

J'ai dissous dans l'alcool à 96° :

60 g. de benzyldène aniline et 47 g. de méthylheptylcétone

et laissé le mélange dans une cave où la température a varié de 9 à 16°.

Tous les dix jours, je séparais le dépôt formé en filtrant rapidement à la trompe. Le liquide était aussitôt remplacé dans son récipient primitif, tandis que le produit solide était rincé avec 20 cm³ d'alcool froid, puis pressé sur une assiette poreuse jusqu'à ce qu'il paraisse sec et, enfin, laissé dans l'exsiccateur à vide jusqu'à poids constant (pratiquement pendant 12 h.).

Il faut éviter pour le produit formé de le laisser exposé même quelques heures à l'air parce qu'il jaunit très rapidement : le produit brut ainsi obtenu est déjà légèrement jaune.

Pour la solution, le contact avec l'air a encore beaucoup plus d'inconvénients, parce qu'il diminue notablement la quantité de phénylanilinoéthylheptylcétone qui se forme ultérieurement.

Après	3 jours	est apparu un petit dépôt
»	10 jours	on a recueilli 8 g. de produit
»	20 jours	» 8 g. »
»	30 jours	» 7,4 g. »
»	40 jours	» 6,6 g. »
»	50 jours	» 5,5 g. »
»	60 jours	» 5,4 g. »
»	70 jours	» 5 g. »
»	80 jours	» 4 g. »
»	90 jours	» 2,8 g.

soit au total 52,7 g. de produit

tandis que le rendement théorique est de 107 g. Après trois mois le rendement est donc de 52,7, soit près de 50 %.

On voit par ces chiffres que le facteur temps joue un grand rôle dans ces réactions.

D'une façon générale, pour les cétones grasses, les résultats sont

d'autant meilleurs que le poids moléculaire est plus élevé. C'est ce que montrera encore le dernier terme de la série que j'ai étudié : la méthylnonylcétone.

Avec les données précédentes, j'ai construit une courbe représentative en portant en abscisses les nombres de jours et en ordonnées les poids des dépôts formés pendant une période de 10 jours.

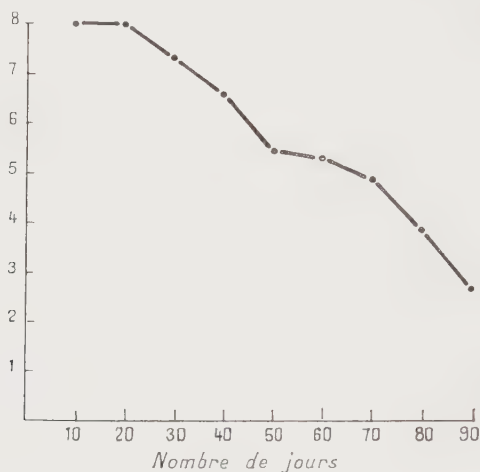


Fig. 1.

Le corps obtenu présente les mêmes solubilités que le dérivé hexylé précédent, cependant la solubilité dans l'éther et dans le benzène est un peu diminuée. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles blanches fondant à 93-94°.

Analyse : Substance = 0,1791 CO² = 0,5371 H²O = 0,139
 Substance = 0,3216 N = 12,9 sous 744 mm. à 18°
 Trouvé : C = 81,95 H = 8,70 N = 4,5
 Calculé pour C²²H³⁹ON : C = 81,73 H = 8,97 N = 4,33

Heptylcinnaménylecétone

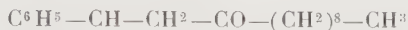


J'ai préparé ce corps en opérant exactement comme dans le cas de l'hexylcinnaménylecétone mais en employant ici la phénylanilinoéthyl-heptylcétone.

Après recristallisation dans la ligroïne du produit obtenu, celui-ci apparaît sous forme d'aiguilles, alors qu'avec l'alcool méthylique il se dépose en écailles brillantes, mais quel que soit le mode de cristallisation, le point de fusion est le même : 52°. Il est très facilement soluble dans l'alcool ordinaire, l'alcool méthylique, le benzène, l'éther, la ligroïne, etc., mais il est insoluble dans l'eau.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1943	CO ² = 0,5934	H ² O = 0,1697
Trouvé : C = 83,29	H = 9,79	
Calculé pour C ¹⁶ H ²² O : C = 83,47	H = 9,56	

PHÉNYLANILINOÉTHYLNONYLCÉTONE.



La méthylnonylcétone se condense très bien avec la benzylidène-aniline et comme on peut l'obtenir en grande quantité au moyen de l'essence de rue, je m'en suis servi pour vérifier que la marche de la production du produit de condensation de cette cétone avec la benzylidène aniline est semblable à celle représentée par le graphique donné par la méthylheptylcétone. L'acétophénone donnera aussi un nouveau point de comparaison.

Par purification dans l'alcool bouillant, le produit obtenu cristallise en aiguilles blanches par refroidissement lent du solvant. Après plusieurs cristallisations, le corps fond à 96°. Il est soluble dans l'alcool bouillant, mais peu dans l'alcool froid, très soluble dans le benzène mais beaucoup moins dans l'éther qui doit être anhydre. La ligroïne ne le dissout pas.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1897	CO ² = 0,5696	H ² O = 0,1603
Substance = 0,3416	N = 11,7 à 19° sous 754 mm.	
Trouvé : C = 81,91	H = 9,63	N = 3,89
Calculé pour C ²⁴ H ³³ ON : C = 82,05	H = 9,40	N = 3,98
Poids moléculaire dans benzène : Substance = 0,732	Benzène = 21,1	Abaissement 00,50
M trouvé = 346	M calculé = 351	

Variations de la production. — J'ai fait deux essais, l'un d'eux étant destiné à contrôler la valeur de la méthode employée, et pour chacune des préparations j'ai dissous dans 700 cm³ d'alcool :

85 g. de méthylnonylcétone et 90 g. de benzylidène aniline.

Ces deux solutions ont été mises dans des ballons d'une capacité

peu différente du volume du contenu et laissées dans une cave où la température a varié de 6 à 14° pendant les trois mois qu'a duré l'expérience.

L'essai n° 1 était filtré à la trompe tous les dix jours afin de séparer le dépôt formé. L'essorage devait être assez complet pour éviter des pertes sensibles de liquide alcoolique et cependant rapide pour éviter l'action un peu prolongée de l'air sur le produit formé et surtout sur la solution. L'air, en effet, colore en jaune le produit et le liquide alcoolique. Cette légère oxydation amène donc des impuretés; d'où une influence retardatrice par suite de la difficulté plus grande apportée à la cristallisation. Ces deux causes, d'ailleurs, pertes légères de liquide alcoolique pendant l'essorage et oxydation par l'air, ont une importance assez considérable, puisque, pour trois mois, elles ont suffi à diminuer le rendement de :

$$\frac{122 - 106,7}{175} = \frac{15,3}{175}, \text{ soit de } 8,7 \text{ } \%.$$

Quant au produit obtenu, il était aussitôt agité avec un peu d'alcool, essoré à nouveau puis séché sur une assiette poreuse.

L'essai n° 2, dont le but était précisément d'évaluer la somme des erreurs commises dans les opérations effectuées avec l'essai n° 1, n'a été ouvert qu'au bout de 90 jours. Le poids de produit obtenu a été de 122 g. Naturellement, l'essorage, la dessiccation, etc., ont été conduits exactement comme pour les petites fractions recueillies après 10 jours.

Voici les résultats fournis par l'essai n° 1.

Après	3 jours	est apparu le premier dépôt
»	10 jours	on a recueilli 15,3 g. du produit
»	20 jours	» 16 g. »
»	30 jours	» 15,5 g. »
»	40 jours	» 15,1 g. »
»	50 jours	» 13,2 g. »
»	60 jours	» 10 g. »
»	70 jours	» 8,4 g. »
»	80 jours	» 7,2 g. »
»	90 jours	» 6 g. »

soit, au total 106,7 g. du produit

La courbe représentative, que l'on obtient en portant en abscisses les jours et en ordonnées les poids de produit formé en 10 jours, montre la décroissance assez rapide dans la production. Elle est, du reste,

tout à fait comparable à la courbe fournie par la méthylheptylcétone. La décroissance de la production est en somme proportionnelle à la diminution de la concentration des réactifs.

Pour trois mois, le rendement apparent est de $\frac{106,7}{175}$, soit 60,6 %, mais, en réalité, comme le montre l'essai n° 2, il est notablement plus élevé $\frac{122}{175}$, soit 69,3 %. C'est le plus fort que j'ai obtenu pour les cétones grasses. Avec l'acétophénone, il est en effet de 80 % pour une même durée.

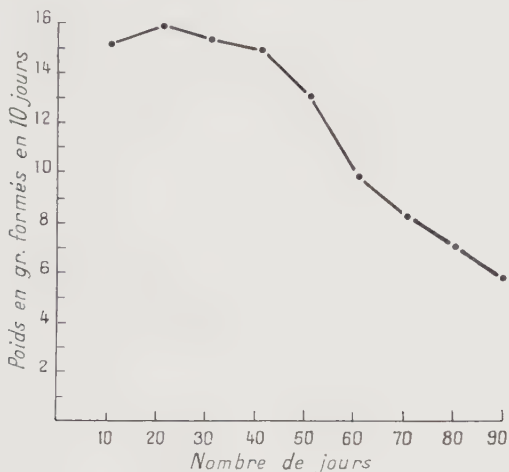


Fig. 2.

Ces renseignements n'ont d'ailleurs qu'une valeur indicative car il est évident que, pour en tirer une conclusion sur la rapidité de la réaction, il faudrait déterminer non pas seulement la quantité du produit qui se dépose, mais bien la quantité qui est formée.

ACTION DES RÉACTIFS SUR LA PHÉNYLANILINOÉTHYLNONYLCÉTONE.

1. Acide sulfurique. — En opérant comme il a été dit à plusieurs reprises, notamment à propos de l'heptylcinnaménylcétone, on obtient après épuisement par la ligroïne, et plusieurs cristallisations dans ce solvant, des feuillets fondant à 44°, solubles dans l'éther, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable, mais insolubles dans l'eau.

Ce corps est identique à celui obtenu par condensation de la benzal-

déhyde avec la méthylnonylcétone au moyen de la soude (CARETTE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 131, 1900, p. 1226; *Centralblatt*, t. II, 1900, p. 839; t. I, 1901, p. 524) qui est le nonylcinnaménylcétone ou benzal-méthylnonylcétone.

2. Action du chlorhydrate de phénylhydrazine. — On dissout à chaud dans l'alcool :

35 g. de phénylanilinoéthylnonylcétone
et 15 g. de chlorhydrate de phénylhydrazine.

On laisse refroidir. La phénylhydrazone ne se dépose pas mais le lendemain il se forme des aiguilles prismatiques qui, laissées à l'air, jaunissent puis rougissent rapidement. Ces aiguilles fondent à 156°. Chauffées avec de l'acide chlorhydrique étendu, elles se transforment en benzaldéhyde. De même qu'avec les produits de condensation de la méthyléthylcétone, de la méthylbutylcétone et de la méthylhexylcétone, il se forme encore de la benzylidène phénylhydrazone.

Pour montrer la présence d'aniline et de méthylnonylcétone dans la liqueur alcoolique, on distille l'alcool en chauffant au bain-marie, cette liqueur placée dans un col long, pour éviter que l'alcool n'entraîne une partie des produits à rechercher. Quand il ne reste plus qu'un liquide sirupeux, on agite celui-ci avec de l'eau puis on décante.

La partie aqueuse contient du chlorhydrate d'aniline facile à mettre en évidence par diazotation, puis copulation avec le β -naphtol.

Quant au résidu, on l'entraîne à la vapeur d'eau. On obtient une eau trouble qu'on agite avec de la ligroïne qui, par évaporation, abandonne un liquide coloré en jaune, dégageant une forte odeur de méthylnonylcétone. Rectifié, ce liquide donne 6 g. d'une fraction passant entre 225-229°. C'est précisément le point d'ébullition de la méthylnonylcétone.

3. Action du chlorhydrate de semicarbazide. — Pour la semicarbazide, je n'ai pu opérer exactement comme avec la phénylhydrazine, mais il m'a paru suffisant de constater que 2 g. de chlorhydrate de semicarbazide, dissous dans très peu d'eau et ajoutés à une solution alcoolique chaude de phénylanilinoéthylnonylcétone, donnaient, au bout de plusieurs heures à un jour, une abondante cristallisation de benzylidène semicarbazone, identique à la semicarbazone que j'ai décrite à propos de la phénylanilinodiéthylcétone.

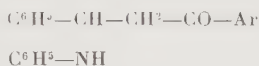


CHAPITRE IV.

RÉSUMÉ. — Étude des produits de condensation obtenus par la condensation de la benzylidène aniline avec des cétones aromatiques du type $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{Ar}$:

Acétophénone, méthylmétatolylcétone, méthylparatolylcétone, métanitroacétophénone.

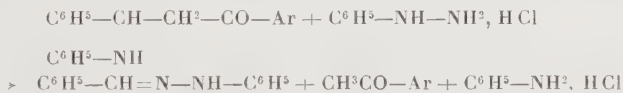
Les produits obtenus répondent à la formule générale



Ils présentent les mêmes caractéristiques que les produits préparés avec les cétones grasses $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{R}$, c'est-à-dire :

1° Perte facile d'aniline sous l'action des acides forts, du chlorure de benzoyle, de l'isocyanate de phényle et de la pipéridine;

2° Rupture de la chaîne hydrocarbonée sous l'action du chlorhydrate de phénylhydrazine



CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE ANILINE AVEC L'ACÉTOPHÉNONE.

Quand on met en solution dans 800 cm³ d'alcool :

90 g. de benzylidène aniline et 60 g. d'acétophénone

il se forme un dépôt jaune, floconneux ou ramassé en aiguilles pas très nettes, dont la rapidité d'apparition dépend de la température. Cette apparition est plus rapide aussi si l'on emploie de l'alcool méthylique ne renfermant pas d'acétone, à la place de l'alcool éthylique.

Avec de l'alcool éthylique à une température de 18 à 20°, le dépôt apparaît au bout de deux jours. A 10-12°, il faut déjà cinq ou six jours et à 0-6°, il faut huit à dix jours. La température accélère donc la

réaction tandis qu'avec les cétones grasses, la température la plus favorable peut être située vers 4 à 12°.

Avec les proportions indiquées ci-dessus et en opérant comme avec

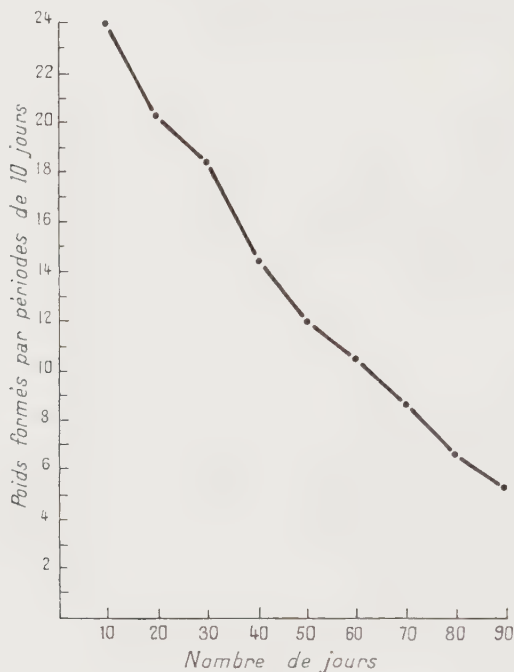


Fig. 3.

la méthylnonylcétone ou la méthylheptylcétone, on obtient les résultats suivants :

Apparition du dépôt au bout de 2 jours.		
Après 10 jours, quantité recueillie 24 g.		
» 20 jours,	»	20,2 g.
» 30 jours,	»	18,3 g.
» 40 jours,	»	14,4 g.
» 50 jours,	»	12 g.
» 60 jours,	»	10,5 g.
» 70 jours,	»	8,7 g.
» 80 jours,	»	6,6 g.
» 90 jours,	»	5,2 g.
soit, au total.....		119,9 g.

Au bout de trois mois, le rendement total est de 80 % et l'on voit que la courbe est assez régulière.

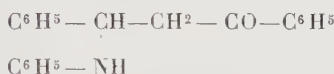
En opérant de 0 à 6°, je n'ai fait qu'un essai sur de petites quantités. Il montre cependant que la production qui est ralentie reste assez constante, ce qui s'explique du fait que la concentration des réactifs décroît elle-même très lentement.

Le produit obtenu est difficilement soluble dans l'alcool même bouillant, à peu près insoluble dans l'alcool méthylique, insoluble dans l'éther et la ligroïne, soluble un peu dans le benzène.

Pour le purifier, on le dissout par petites fractions dans une grande quantité d'alcool bouillant que l'on fait servir plusieurs fois. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles microscopiques, blanches. Le produit brut fond à 162° environ et ce n'est qu'après deux cristallisations que son point de fusion reste parfaitement fixe. Il est alors de 174°.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1958	CO ² = 0,6061	H ² O = 0,1137
Substance = 0,3017	N = 12,3 13°	sous 754 mm.
Trouvé : C = 83,50	H = 6,48	N = 4,77
Calculé pour C ²¹ H ¹⁹ ON : C = 83,72	H = 6,31	N = 4,65

Ce corps que l'on peut désigner sous le nom d'anilinobenzylacétophénone



avait déjà été préparé, comme il a été dit, par une tout autre méthode en partant de la benzalacétophénone (TAMBOR et WILDI, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 31, 1898, p. 349). Comme différence, TAMBOR et WILDI indiquent pour le point de fusion 175° au lieu de 174°.

1. Action de l'acide sulfurique. — Le corps précédent se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration brune. Si l'on verse la solution dans l'eau froide, il se forme un précipité blanc cristallisé. Recueilli par filtration et séché, ce précipité se dissout facilement dans l'alcool méthylique chaud qui, par refroidissement, abandonne de longs prismes jaunes de benzalacétophénone. Ces prismes fondent à 58°, exactement comme le corps obtenu en condensant directement l'acétophénone et la benzaldéhyde.

L'acide phosphorique et l'acide acétique cristallisable conduisent aux mêmes résultats.

2. Action du chlorure de benzoyle. — TAMBOR et WILDI avaient

signalé déjà cette réaction particulière et indiqué qu'il se formait de la benzalacétophénone.

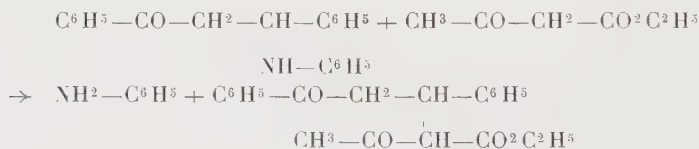
3. Isocyanate de phényle. — La réaction se fait vers 150° et il se forme de la benzalacétophénone et de la diphénylurée.

Pour les séparer, on lave d'abord avec un peu d'éther anhydre pour enlever l'isocyanate de phényle qui n'a pas réagi, puis le résidu est épuisé par de l'alcool méthylique bouillant. Par des fractionnements, on arrive à isoler des portions contenant en majeure partie la cétone et d'autres portions renfermant surtout la diphénylurée, quoique ces deux corps aient des solubilités très peu différentes. Après plusieurs recristallisations de part et d'autre dans l'alcool méthylique, on obtient finalement de la benzalacétophénone bien cristallisée en prismes fondant à 58° et de la diphénylurée en aiguilles blanches fondant à 235°.

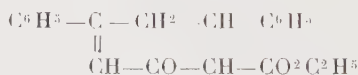
4. Éther acétylacétique. — En chauffant à l'ascendant un mélange équimoléculaire d'anilino benzylacétophénone et d'éther acétylacétique en solution alcoolique en présence de quelques gouttes de méthylate de sodium, on obtient par refroidissement de petits cristaux qui après recristallisation fondent à 108°.

$$\begin{array}{l} \text{Analyse : C = 79,15} \quad \text{H = 5,98} \\ \text{Calculé pour : C}^{21}\text{H}^{10}\text{O}^2 : \text{C = 78,75} \quad \text{H = 6,25} \end{array}$$

D'après le mode de formation et la composition moléculaire, ce composé s'est vraisemblablement formé d'abord, par élimination de 1 mol. d'aniline :



puis, il y a eu fermeture de chaîne pour donner du diphénylcyclohexénonecarbonate d'éthyle



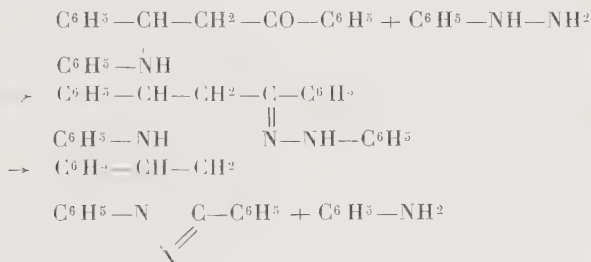
qui s'est montré identique au corps que SCHMIDT (*Liebig's Annalen*, t. 281, p. 58) avait obtenu directement par condensation de la

benzylidène acétophénone et l'éther acétylacétique par l'éthylate de sodium.

Dans ces conditions, il n'y avait pas lieu de poursuivre l'étude des réactions des cétones β anilénées avec l'éther acétylacétique et les corps analogues, puisque par suite de la perte d'aniline on était ramené ainsi à l'obtention de produits déjà connus.

5. Action de la phénylhydrazine. — A une solution acétique cristallisable de 1,5 g. d'anilobenzylacétophénone, on ajoute une solution de phénylhydrazine dans le moins d'eau possible, obtenue par addition d'acétate de soude à une solution aqueuse de 1,2 g. de chlorhydrate de phénylhydrazine. Le lendemain, le dépôt formé est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool chaud et l'on obtient des aiguilles fondant à 133°.

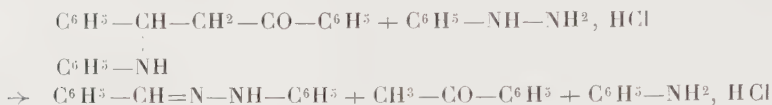
D'après le mode de formation et le résultat de l'analyse qui correspond à la formule $C^{21}H^{18}N^2$, le produit formé est identique à la 1.3.5-triphenylpyrazoline obtenue par KNORR (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 21, p. 1210) en traitant la benzylidène acétophénone par la phénylhydrazine. Dans le cas présent, la réaction qui lui a donné naissance s'est produite par perte d'aniline soit avant, soit après la formation de la phénylhydrazone intermédiaire.



6. Action du chlorhydrate de phénylhydrazine. — Si l'on mélange les solutions alcooliques chaudes en quantité équimoléculaire de 1,2 g. de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 1,5 g. d'anilobenzylacétophénone, on obtient le lendemain un dépôt cristallin d'aiguilles rougeâtres fondant exactement au même point que la benzylidène phénylhydrazone, soit 157°. Chauffées avec une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique, ces aiguilles donnent l'odeur très nette d'amandes amères.

D'autre part, la solution mère qui a laissé déposer la benzylidène phénylhydrazone dégage de son côté une forte odeur d'acétophénone.

Dans le cas de l'anilinobenzylacétophénone, on voit ainsi suffisamment que, comme je l'ai montré pour les autres composés ayant la même structure, le chlorhydrate de phénylhydrazine a encore produit une rupture de la chaîne hydrocarbonée :

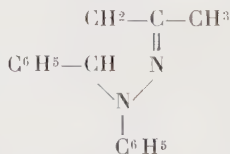


REMARQUE SUR L'ACTION DU CHLORHYDRATE DE PHÉNYLHYDRAZINE SUR LES CÉTONES β ANILINÉES.

On sait que KNORR a obtenu par action de la phénylhydrazine sur les cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques les phénylhydrazones correspondantes qui se transforment ensuite en pyrazolines.

En présence de l'action particulière du chlorhydrate de phénylhydrazine que j'ai notée sur les cétones β anilinéas, j'ai cru utile de rechercher si le chlorhydrate de phénylhydrazine se comportait avec les cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques soit à la manière de la phénylhydrazine pour donner des pyrazolines, soit en rompant la chaîne hydrocarbonée comme je l'ai observé avec les cétones β anilinéas.

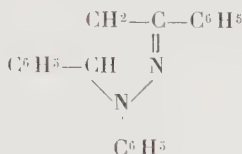
A cet effet, j'ai fait bouillir pendant quelque temps, en solution alcoolique, des quantités équimoléculaires de benzylidène acétone et de chlorhydrate de phénylhydrazine. Par refroidissement, la solution alcoolique abandonne le lendemain un amas cristallin très bien formé. Après recristallisation dans l'éther, on obtient des cristaux prismatiques fondant à 109° qui est précisément le point de fusion de la 3-méthyl 1.5-diphénylpyrazoline obtenue par AUWERS (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 42, p. 4419) par chauffage de la benzalacétone phénylhydrazone avec de l'acide acétique cristallisable.



L'action du chlorhydrate de phénylhydrazine sur les cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques est donc normale et est tout à fait différente de l'action produite sur les cétones β anilinéas correspondantes.

J'ai vérifié également que le chlorhydrate de phénylhydrazine se comportait avec la benzylidène acétophénone comme le ferait elle-même la phénylhydrazine, en donnant de la 1.3.5-triphenylpyrazoline identique à celle obtenue précédemment par KNORR (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 21, p. 1210) par action de la phénylhydrazine.

Avec la benzylidène acétophénone, on arrive donc également à la même conclusion car, en faisant agir directement le chlorhydrate de phénylhydrazine au lieu de la phénylhydrazine elle-même, on obtient le même composé que KNORR avait déjà obtenu avec cette dernière et qui est la 1.3.5-triphenylpyrazoline.



CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE ANILINE AVEC LA MÉTHYLMÉTATOLYLCÉTONE.

Les méthyltolylcétones méta et para se condensent avec la benzylidène aniline beaucoup plus lentement que l'acétophénone :

14 g. de méthylmétatolylcétone et 18 g. de benzylidène aniline

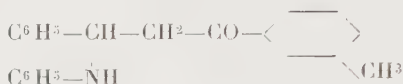
étant dissous dans l'alcool, à une température moyenne d'environ 10° ce n'est que 10 jours après qu'un dépôt commence à se faire. Il se poursuit ensuite avec le temps. Un mois après la quantité recueillie n'est seulement que de 2 g.

La solubilité dans l'alcool et dans le benzène du produit formé est un peu plus considérable que celle de l'anilinobenzylacétophénone. Il se dissout en petite quantité dans ces solvants à chaud et par refroidissement il se dépose sous forme d'aiguilles microscopiques fondant à 172°.

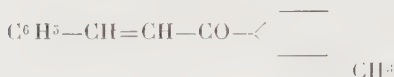
Il est très difficilement soluble dans l'éther, l'alcool méthylique et insoluble dans la ligroïne.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1980	CO ² = 0,6066	H ² O = 0,1207
Substance = 0,3438	N = 15,1 à 16° 744 mm.	
Trouvé : C = 83,54	H = 6,83	N = 4,69
Calculé pour C ²² H ²¹ ON : C = 83,80	H = 6,66	N = 4,44

ce qui en fait de l'anilinobenzylacétométatoluone



Métatolylcinnaménylcétone



Cette cétone, qui n'avait pas encore été préparée, s'obtient facilement par l'action des acides concentrés, du chlorure de benzoyle, etc., sur le corps précédent.

On dissout celui-ci dans l'acide sulfurique (coloration brune) puis on verse la solution dans de la glace pilée à laquelle on ajoute de l'eau pour la faire fondre plus rapidement. On filtre le précipité jaune qui, recueilli et séché, donne après deux cristallisations dans l'alcool méthylique employé à chaud, puis refroidi, des aiguilles prismatiques, légèrement jaunes, fondant à 72-73°.

Ces aiguilles sont facilement solubles à chaud dans l'alcool, mais peu à froid, solubles dans le benzène, mais moins dans l'éther.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,1874	CO ² = 0,5929	H ² O = 0,1100
Trouvé : C = 86,29	H = 6,58	
Calculé pour : C ¹⁶ H ¹¹ O : C = 86,48	H = 6,30	

**CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE ANILINE
ET DE LA MÉTHYLPARATOLYLCÉTONE.**

Le composé obtenu avec cette cétone offre peu de différence avec celui préparé à partir de la méthylmétatolylcétone.

14 g. de méthylparatolylcétone et 18 g. de benzylidène aniline

étant dissous dans l'alcool, si le mélange est abandonné à lui-même à une température de 10° environ, il suffit de huit à neuf jours pour voir apparaître un premier dépôt. Un mois après, ce dépôt atteint 3,4 g.

Les solubilités du corps formé sont les mêmes que celles du dérivé méta.

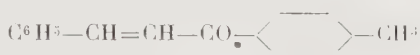
Après cristallisation dans l'alcool, ce corps donne des aiguilles

microscopiques fondant à 173°.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,1570	CO ² = 0,4814	H ² O = 0,095
	Substance = 0,3672	N = 15,5 à 15°	sous 740 mm.
	Trouvé : C = 83,61	H = 6,78	N = 4,80
	Calculé pour : C ²² H ²¹ NO : C = 83,80	H = 6,66	T = 4,44

La constitution de ce corps en fait de l'anilinobenzylacétoparatuone.

Par l'action de l'acide sulfurique, on obtient de la paratolylcinnaménylcétone en aiguilles prismatiques légèrement jaunes, fondant à 74°, et identique au corps déjà connu, obtenu en condensant la méthylparatolylcétone avec la benzaldéhyde.



CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE ANILINE AVEC LA MÉTANITROACÉTOPHÉNONE.

Il n'était pas intéressant de poursuivre ces condensations avec tous les dérivés aromatiques de l'acétophénone, mais il était cependant nécessaire, pour établir une règle suffisamment générale, de montrer que la présence de groupes NO², par exemple, dans la molécule cétonique n'était pas un obstacle à sa condensation.

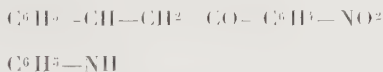
Quand on met en solution alcoolique :

18 g. de benzylidène aniline et 16,5 g. de métanitroacétophénone

au bout d'une huitaine de jours, il se dépose des cristaux jaunes dont, après un mois, la masse atteint 3 g.

Ces cristaux se dissolvent assez facilement dans l'alcool bouillant, d'où, par refroidissement, il se dépose de petites aiguilles pas très nettement cristallisées. Le point de fusion du corps n'est pas non plus très fixe. Il se tient vers 104-110°.

L'analyse n'a pas donné de nombres concordants avec la formule



En particulier, les chiffres trouvés pour l'azote sont beaucoup trop faibles.

Cependant, ce composé étant intégralement transformé sous

diverses influences en benzalmétanitroacétophénone, on peut considérer le produit impur obtenu dans la condensation de la benzylidène aniline avec la métanitroacétophénone comme un mélange du produit d'addition et d'un autre produit en provenant par perte d'aniline, c'est-à-dire comme un mélange d'anilinobenzylmétanitroacétophénone et de benzalmétanitroacétophénone.

Il n'est pas possible, d'ailleurs, de séparer complètement le premier produit du second car le premier, perdant facilement 1 mol. d'aniline, se trouve constamment souillé de benzalmétanitroacétophénone. Par contre, il est facile d'obtenir cette dernière à l'état pur. Il suffit, en effet, de dissoudre le composé aniliné dans l'acide sulfurique concentré puis de précipiter par l'eau. Le corps recueilli, recristallisé dans l'alcool, donne des aiguilles orangées fondant à 131°.



CHAPITRE V.

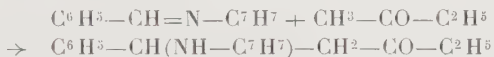
RÉSUMÉ. — *Étude des produits de condensation obtenus en remplaçant la benzyldène aniline par diverses imines :*

Benzylidène-toluidines;

Benzylidène β-naphthylamine.

CONDENSATION DE LA MÉTHYLÉTHYLCÉTONE AVEC LES BENZYLIDÈNETOLUIDINES.

Alors que la benzyldène-ortholuidine ne m'a pas donné de produit de condensation probablement par suite d'empêchement stérique, une solution alcoolique en quantités équimoléculaires de benzyldène-métatoluidine ou de benzyldène-paratoluidine avec la méthyléthylcétone laisse déposer peu à peu une masse cristalline de phényltolyl-aminodiéthylcétone méta ou para, d'après la réaction suivante :



Phénylparatolylaminodiéthylcétone.

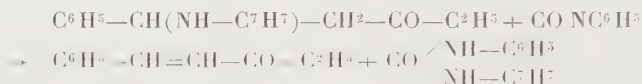
Une solution alcoolique de 20 g. de benzyldène-paratoluidine et 7 g. de méthyléthylcétone commence à donner, au bout de deux semaines, un dépôt cristallin qui s'accroît ensuite régulièrement. Après recristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient de petites écailles fondant à 156°. Ce corps est un peu moins soluble dans l'alcool et le benzène que le dérivé aniliné correspondant.

Analyse : Substance = 0,1927 CO² = 0,561 H²O = 0,1309
 Substance = 0,3171 N = 15,1 à 17° sous 740 mm.
 Trouvé : C = 80,65 H = 8,07 N = 5,38
 Calculé pour C¹⁸H²¹ON : C = 80,89 H = 7,86 N = 5,24

Ce corps se dissout dans l'acide sulfurique ou l'acide acétique cristallisable en donnant une solution jaune brun qui, versée sur de la

glace pilée, est décolorée immédiatement en donnant un précipité d'éthylstyrylcétone, facile à obtenir très pure, tandis que le sulfate de toluidine reste en solution.

Le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle et l'isocyanate de phényle produisent la même réaction. Ainsi, en chauffant des quantités équimoléculaires de phénylparatolylaminodiéthylcétone et d'isocyanate de phényle, on obtient encore de l'éthylstyrylcétone et de la phénylparatolylurée :



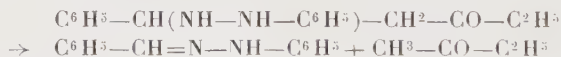
La phénylparatolylurée après cristallisation dans l'alcool, où elle est peu soluble à froid, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 226°.

Phénylmétatolylaminodiéthylcétone.

Ce composé, qui est constitué par de petits cristaux fondant à 127°, s'obtient comme le dérivé para.

<i>Analyse</i> :	Trouvé :	C = 80,79	H = 7,99	N = 5,31
	Calculé pour C ¹⁴ H ²¹ ON :	C = 80,89	H = 7,86	N = 5,24

La phénylmétatolylaminodiéthylcétone, chauffée en solution alcoolique avec une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de phénylhydrazine, donne de la benzylidène-phénylhydrazine qui cristallise après refroidissement, tandis que dans la liqueur on peut retrouver de la méthyléthylcétone et du chlorhydrate de métatoluidine. Il y a donc eu rupture de la chaîne carbonée, probablement par formation du composé intermédiaire C⁶H⁵—CH(NH—NH—C⁶H⁵)—CH₂—CO—C²H⁵, qui proviendrait du remplacement de la molécule de métatoluidine par 1 mol. de phénylhydrazine. Puis ce composé instable se décomposerait suivant la réaction suivante :



Phénylparatolylaminoéthylhexylcétone



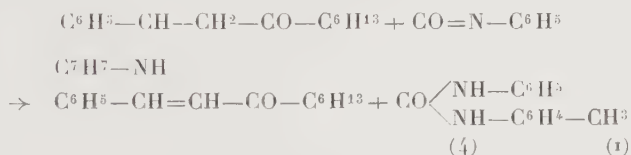
Ce composé commence à apparaître au bout de deux semaines de

la solution alcoolique de 40 g. de benzyldène-paratoluidine et 28 g. de méthylhexylcétone. Au bout d'un mois, le rendement est de 6 g. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de petites aiguilles blanches fondant à 85°, peu solubles dans l'alcool froid, mais facilement à chaud, et très solubles dans le benzène; solubles également dans l'éther anhydre, mais insolubles dans la ligroïne.

Analyse : Substance = 0.1940 CO² = 0.5801 H²O = 0.1598
 Substance = 0.3516 N = 13,4 à 13° sous 746 mm.
 Trouvé : C = 81,55 H = 9,23 N = 4,41
 Calculé pour C²³H²⁹ON : C = 81,73 H = 8,97 N = 4,33

Par action de l'acide sulfurique, on obtient de l'hexylcinnaménylecétone identique au produit que j'avais déjà obtenu avec la phénylanilinoéthylhexylcétone. De même, la phénylparatolylaminoéthylhexylcétone, chauffée en solution alcoolique avec quelques gouttes de pipéridine, est décomposée entièrement en paratoluidine et hexylcinnaménylecétone.

L'isocyanate de phényle réagit vers l'ébullition en donnant de la phénylparatolylurée et de l'hexylcinnaménylecétone :



Phénylmétatolylaminoéthylnonylecétone



La benzyldène-métatoluidine avec la méthylnonylecétone donne en solution alcoolique un dépôt qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, fournit de longues aiguilles feutrées fondant à 72°.

Par dissolution dans l'acide sulfurique et précipitation de la solution glacée, on obtient de la nonylcinnaménylecétone.

Paratolylaminobenzylacétophénone.

Une solution alcoolique de :

12 g. d'acétophénone et 20 g. de benzyldène paratoluidine

m'a donné au bout de 16 jours un premier dépôt qui a augmenté ensuite avec le temps.

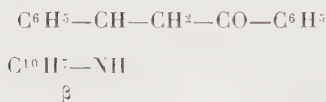
Après cristallisation dans l'alcool, ce produit apparaît sous forme de très petites aiguilles fondant à 172°, peu solubles dans l'alcool ou le benzène, même à chaud, presque insolubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans la ligroïne et l'éther.

Par action de l'acide sulfurique concentré, on obtient de la benzal-acétophénone,

<i>Analyse</i> : Substance = 0,2544	CO ² = 0,7806	H ² O = 0,156
Substance = 0,3368	N = 13,9 à 12° sous 763 mm.	
Trouvé : C = 83,69	H = 6,77	N = 4,90
Calculé pour C ²² H ²² ON : C = 83,80	H = 6,66	N = 4,44

Ce composé est donc identique à celui que TAMBOR et WILDI (*loc. cit.*) ont obtenu par addition de paratoluidine à la benzalacétophénone.

β-Naphtylaminobenzylacétophénone



On dissout à l'ébullition dans l'alcool à 96°, auquel on a ajouté 12 g. d'acétophénone, 23 g. de benzylidène β-naphtylamine. On ajoute ensuite quelques centimètres cubes d'une solution de potasse à 50 %, on continue à chauffer pendant 2 h. vers 50-60°, puis on laisse refroidir.

Il se forme en quelques jours un dépôt abondant qui est constitué surtout par le produit de condensation cherché. Pour le purifier, on le fait cristalliser plusieurs fois dans le benzène bouillant. Aiguilles microscopiques fondant à 199° (indiqué par TAMBOR et WILDI, 200°). Elles sont très peu solubles dans l'alcool ordinaire même bouillant, insolubles dans l'alcool méthylique, l'éther et la ligroïne.

Comme pour le précédent, ce composé avait été obtenu précédemment par TAMBOR et WILDI en ajoutant de la β-naphtylamine à la benzalacétone.

Par action de l'acide sulfurique concentré, la β-naphtylaminobenzyl-acétophénone est scindée et l'on retrouve, après dilution sur de la glace, de la benzalacétophénone et de la naphtylamine.



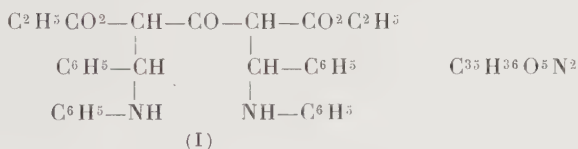
CHAPITRE VI.

CONDENSATION DES IMINES AVEC LES ÉTHERS ACÉTONE DICARBONIQUE.

RÉSUMÉ. — La benzylidène aniline se condense avec l'éther acétone dicarbonique, soit pour donner un composé d'addition en chaîne ouverte, soit, avec élimination de 1 mol. d'aniline, un composé en chaîne fermée dérivé de la pipéridone.

La façon dont l'acétone se comporte avec la benzylidène aniline me conduisait à penser que peut-être les éthers acétone dicarbonique pourraient donner également un dérivé de la pipéridone.

Il est vrai que R. SCHIFF (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 31, 1898, p. 1390) dans un travail antérieur sur la condensation des corps renfermant les groupes $—CO—CO$ ou $—CO—CH^2—CO—$ avait signalé que 2 mol. de benzylidène aniline s'ajoutaient à 1 mol. d'éther acétone dicarbonique pour donner le composé d'addition :



D'après R. SCHIFF, ce composé existerait sous trois formes légèrement différentes. En mélangeant des solutions benzéniques de :

— 1 mol. d'éther acétone dicarbonique et 2 mol. de benzylidène aniline, on obtiendrait la forme cétoénolique fondant à 134°;

— Avec un excès d'éther acétone dicarbonique, ce serait la forme cétonique fondant à 139°;

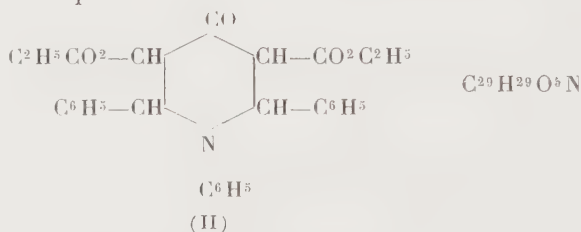
— Et, enfin, en présence de pipéridine, la forme cétonique fondant à 117-118°.

Or, j'ai obtenu aussi un corps fondant à 124° et comme, somme toute, son mode de préparation ne diffère de celui de SCHIFF que par la substitution de l'alcool au benzène, je pouvais craindre qu'il ne fût identique au corps déjà signalé. Mais la comparaison des résultats

analytiques et des solubilités rendaient absolument impossible toute tentative d'identification.

J'ai repris l'étude de cette réaction, mais en opérant tantôt en solution benzénique comme SCHIFF et tantôt en solution alcoolique comme je l'avais fait pour l'acétone. J'ai constaté alors que le produit obtenu différait complètement suivant le solvant employé.

En solution benzénique, on obtient bien le corps décrit par SCHIFF, mais en solution alcoolique, il se produit la même réaction que j'avais déjà constatée avec l'acétone. Il y a perte de 1 mol. d'aniline et il se forme le composé :



qui est de la triphénylpipéridonedicarbonat d'éthyle.

1. Condensation en liqueur benzénique. — A la solution benzénique de 2 mol. de benzylidène aniline, on ajoute 1 mol. d'éther acétone dicarbonique. Il ne tarde pas à se déposer une poudre blanche qui, lavée au benzène et à l'éther, présente un point de fusion qui, suivant les lavages dont elle a été l'objet, varie de 176 à 188°. Des lavages à l'alcool sont très efficaces pour élever rapidement le point de fusion.

C'est bien néanmoins le corps décrit par SCHIFF et pour lequel il avait indiqué comme point de fusion 134° : son insolubilité dans l'éther, le benzène, la ligroïne et le chloroforme le différenciant suffisamment de la triphénylpipéridone dicarbonat d'éthyle. Du reste, l'analyse a donné des résultats concordants avec la formule



c'est-à-dire avec le simple produit d'addition.

Analyse : Trouvé	C = 74,02	H = 6,53	N = 5,11
Calculé pour	C ³⁵ H ³⁶ O ⁵ N ² : C = 74,4	H = 6,38	N = 4,96

2. Condensation en liqueur alcoolique. — Quelques heures après l'addition de 1 mol. d'éther acétone dicarbonique à la solution alcoolique de 2 mol. de benzylidène-aniline, ou de 1 mol. de benzylidène-

aniline et 1 mol. de benzaldéhyde, il se dépose peu à peu de gros cristaux.

Quand on opère en liqueur assez concentrée, il se forme d'abord un sirop. Celui-ci est constitué par un peu du corps (I) avec beaucoup du corps (II) qui se dissout facilement dans l'éther alors que le premier reste insoluble.

Le composé (II) est très soluble dans le benzène et l'éther. Il se dissout assez lentement dans l'alcool bouillant et le dépôt, après refroidissement, est long à s'effectuer. L'acide acétique cristallisable dissout ce corps à chaud sans décomposition.

Recristallisé dans le benzène, grosses lamelles incolores fondant à 124°.

Analyse ; Substance = 0,3020 CO² = 0,8154 H²O = 0,1743

Substance = 0,3127 N = 8.6 à 19° sous 754 mm.

Trouvé : C = 73,63 H = 6,41 N = 3,12

Calculé pour C²⁹H²⁹O³N : C = 73,88 H = 6,15 N = 2,97

Détermination cryoscopique dans le benzène :

Substance = 0,805 Benzène = 19,3 abaissement observé = 0,45

trouvé : M = 463 calculé : M = 471.

Transformation du corps (I) en corps (II). — Si toutes ces données sont exactes, on doit pouvoir passer facilement du corps (I) au corps (II). C'est en effet ce qu'on réalise de la façon suivante :

Le corps de SCHIFF chauffé 1 h. environ en présence d'alcool s'y dissout peu à peu entièrement. La solution alcoolique obtenue abandonne alors à l'évaporation de gros cristaux fondant à 124°. Quant à l'aniline, qui a pris naissance dans cette transformation, il est facile d'en reconnaître la présence dans l'alcool mère. On évapore presque à siccité et l'on entraîne à la vapeur d'eau le résidu sirupeux formé. Dans les eaux d'entraînement, il est facile de caractériser l'aniline.

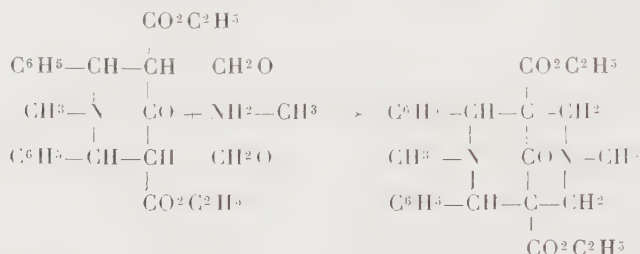
Extension de la méthode. — La méthode donne les mêmes résultats si l'on remplace la benzyldène-aniline par un mélange de benzaldéhyde et d'aniline.

Les réactions dont j'ai indiqué les caractères généraux se prêtent d'ailleurs à de nombreuses applications. C'est ainsi que quelques années après la publication que j'ai faite au *Bulletin de la Société chimique de France* (Charles MAYER, *Bull. Soc. chim. France*, t. 33, 1905, p. 498) PETRENKO-KRITCHENKO, en remplaçant l'aniline par la méthylamine ou l'éthylamine, a obtenu la méthyldiphénylpipéridone dicarbonate d'éthyle et l'éthyldiphénylpipéridone dicarbonate d'éthyle.

Mais ce sont surtout les nombreuses applications qu'en ont obtenues

C. MANNICH et ses collaborateurs qui montrent bien le parti que l'on peut tirer de l'action des imines ou de leurs composants, aldéhyde et amine, sur les éthers acétone dicarbonique. (C. MANNICH, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 63, 1930, p. 608; t. 69, 1936, p. 2299, etc.). En fait, cela permet de réaliser la synthèse d'un nombre considérable de corps caractérisés par le noyau de la pipéridone et ensuite de passer de ceux-ci aux pyridones correspondantes.

C. MANNICH et P. MOHS ont montré, enfin, qu'il était possible d'aller encore plus loin dans cette voie en condensant une seconde fois les éthers pipéridone dicarbonique avec une nouvelle molécule d'aldéhyde et d'amine pour obtenir une seconde fermeture de chaîne. C'est ainsi qu'en faisant réagir 2 mol. de formol + 1 mol. de méthylamine, MANNICH et MOHS ont obtenu le composé



INFLUENCE DE L'ALCOOL SUR LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS.

Il est à remarquer que SCHIFF et FRANCIS, pour obtenir des produits d'addition de la benzylidène-aniline avec l'éther acétylacétique et l'éther acétone dicarbonique, opéraient par simple mélange des réactifs. Ce n'est qu'exceptionnellement, quand le résultat était mauvais, qu'ils employaient un solvant, généralement le benzène, mais ils ne semblent pas avoir jamais mentionné l'alcool. Or, c'est précisément parce que j'ai opéré en solution alcoolique que j'ai obtenu des résultats différents des leurs.

Il semble bien que l'alcool facilite la fermeture de chaîne dans le cas de la condensation de benzylidène-aniline avec l'acétone et avec l'éther acétone dicarbonique, en produisant une espèce de dissociation du produit intermédiaire. Dans une certaine mesure, on peut considérer ainsi qu'il y a dans quelques cas réversibilité de l'addition des amines primaires aux cétones $\alpha.\beta$ -éthyléniques, cette réversibilité étant favorisée par l'alcool.



CHAPITRE VII.

CONDENSATION DES IMINES AVEC DIVERSES CATÉGORIES DE COMPOSÉS.

RÉSUMÉ. — La benzylidène-aniline est susceptible de se condenser :

— avec la benzalacétone pour donner de la triphénylpipéridone:

— avec l'acide et l'éther lévulique pour donner des composés d'addition en chaîne ouverte.

D'autre part, les imines se condensent également aux dérivés nitrés de la série grasse, le nitrométhane ayant été condensé avec la benzylidène-aniline et la benzylidène-para-toluidine

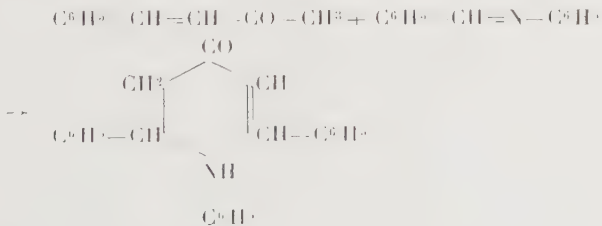


CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE-ANILINE AVEC LA BENZALACÉTONE.

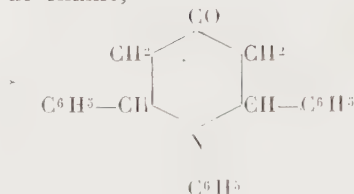
Quand on met en solution alcoolique un mélange équimoléculaire de benzyldène-aniline et de benzalacétone, au bout de six à sept jours il commence à se déposer, très lentement, des cristaux colorés en jaune qui, recristallisés plusieurs fois dans l'alcool, donnent des aiguilles brillantes fondant à 205°.

Ce corps apparaît absolument identique à la triphénylpipéridone obtenue à partir de l'acétone et de la benzylidène-aniline, par ses solubilités, sa composition centésimale, son oxime et sa semicarbazone.

Dans ces conditions, la réaction se comprend facilement : il y a d'abord addition de 1 mol. de benzalacétone à 1 mol. d'imine suivant la manière ordinaire



puis, par fermeture de chaîne,



L'oxyde de mésityle

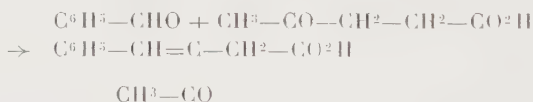


qui est tout à fait comparable à la benzalacétone réagit également sur la benzylidène-aniline mais encore plus lentement et en donnant des produits colorés en jaune rouge desquels il m'a été impossible d'isoler aucun composé bien défini.

CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE-ANILINE AVEC L'ACIDE LÉVULIQUE.

L'acide lévulique, ou son éther, étant un acide cétonique 1-4 présente de grandes analogies avec l'éther pyruvique et l'éther acétylacétone, tout au moins quant à sa constitution. Aussi BERTINI a-t-il recherché si la condensation de cet acide avec la benzylidène aniline avait lieu. Dans un de ses Mémoires, il a prétendu que non (*Gaz. Chim. Ital.*, t. 29-II, 1899, p. 22).

Depuis la communication de BERTINI sur ce sujet, ERLÉNMEYER Jr a démontré (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 37, 1904, p. 1318) que l'acide lévulique se condensait avec la benzaldéhyde, non comme on le pensait autrefois par le méthylène :



mais par le méthyle, pour donner



Cette nouvelle formule éloigne donc l'acide lévulique de l'éther acétylacétique et fait comprendre pourquoi la réaction de SCHIFF ne doit pas s'appliquer. Cependant, si l'aptitude réactionnelle dans

l'acide lévulique se trouve reportée sur le méthyle, ce corps, d'après les règles que j'ai indiquées pour la condensation des cétones méthylées avec la benzylidène-aniline, doit pouvoir se condenser avec cette imine. C'est bien, en effet, ce que j'ai constaté en contradiction avec l'assertion de BERTINI.

Si, à une solution alcoolique de 18 g. de benzylidène-aniline on ajoute 12 g. d'acide lévulique, qui s'y dissout très facilement, au bout de quelques heures il se sépare un dépôt volumineux. Après un jour, la quantité déposée atteint 20 g.

Ce corps est très difficilement soluble dans tous les dissolvants usuels (alcool, benzène, éther, etc.) mais l'acétone le dissout assez bien. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient une poudre cristalline fondant à 146-147°.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0.1690	CO ² = 0.4517	H ² O = 0.098
	Substance = 0.2814	N = 11.9 à 14°	756 mm.
	Trouvé : C = 72.88	H = 6.50	N = 4.92
	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁹ O ³ N : C = 72.72	H = 6.39	N = 4.71

L'acide anilinobenzyllevulique se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une magnifique coloration rouge. Il suffit même de quantités très faibles de ce composé pour qu'on puisse apercevoir très nettement la coloration.

Si l'on verse sur de la glace pilée cette solution sulfurique, la couleur rouge disparaît aussitôt et il se précipite des flocons blancs, tandis que la partie aqueuse renferme du sulfate d'aniline. Après filtration et dessiccation sur une assiette poreuse, on obtient une poudre blanche facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther, mais insoluble dans la ligroïne. Après plusieurs cristallisations fractionnées dans le chloroforme, on obtient de petits cristaux fondant à 125°.

L'analyse, qui a donné des résultats concordant avec la formule de l'acide benzallévulique, et les caractères précédents montrent suffisamment l'identité de ce corps avec le composé obtenu par ERDMANN (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 18, p. 3441; *Liebig's Annalen*, t. 258, 1890, p. 129) et par ERLÉNMEYER Jr (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 23, 1890, p. 74; t. 37, 1904, p. 1318) en condensant la benzaldéhyde et l'acide lévulique.

L'acide anilinobenzyllevulique, par suite de sa grande insolubilité, sauf dans l'acétone, se prête mal à l'étude de l'action de la phénylhydrazine, hydroxylamine et semicarbazide, mais j'ai vérifié avec le chlorure de benzoyle et avec l'isocyanate de phényle que ce corps se comportait absolument de la même manière que les autres cétones β-anilénées, c'est-à-dire en donnant de l'acide benzallévulique.

CONDENSATION DE LA BENZYLIDÈNE-ANILINE AVEC L'ÉTHÉR LÉVULIQUE.

Tandis qu'avec l'acide lévulique la condensation est très rapide, elle demande avec l'éther éthylique correspondant un temps assez considérable.

Quand on met en solution alcoolique des quantités équimoléculaires de benzylidène-aniline et d'éther lévulique, ce n'est qu'après quatre jours que l'on commence à apercevoir un dépôt d'aiguilles prismatiques, colorées en jaune. Après 20 jours, pour 18 g. de benzylidène-aniline, la quantité de produit formé est de 2,7 g.

Ce produit est facilement soluble dans l'alcool bouillant, mais peu soluble dans l'alcool à froid, soluble dans le benzène et l'éther, insoluble dans la ligroïne.

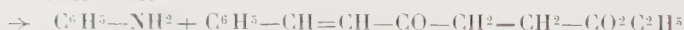
Recristallise dans l'alcool à plusieurs reprises, il donne des aiguilles blanches fondant à 93-94°.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0,2788	CO ² = 0,7525	H ² O = 0,1797
	Substance = 0,3468	N = 13,9 à 22° sous 758 mm.	
	Trouvé :	C = 73,61	H = 7,10 N = 4,53
	Calculé pour C ²⁰ H ²² O ³ N :	C = 73,84	H = 7,07 N = 4,30

Éther benzallévulique (Éther cinnamylpropionique)



L'éther méthylique de l'acide benzallévulique n'avait été préparé que très impur, sous forme d'un sirop, par ERDMANN (*loc. cit.*), en éthérifiant l'acide benzallévulique. Au contraire, l'éther éthylique que j'ai obtenu par l'action des acides concentrés sur l'éther anilino-benzylévulique



se présente sous forme de petites aiguilles soyeuses, fondant à 44-45°, après cristallisation dans l'éther. Elles sont facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, mais difficiles à obtenir en assez grande quantité parfaitement blanches car, pendant la cristallisation, elles se colorent un peu en jaune à la surface.

Pour préparer ce corps, on opère au mieux avec l'acide sulfurique qui dissout en rouge écarlate l'éther anilinobenzyl-lévulique. En versant sur de la glace pilée, la coloration disparaît et il se forme un trouble blanc. Une légère odeur de benzaldéhyde est également à noter. Elle provient de l'hydratation d'une petite quantité de l'éther benzal-lévulique sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. Si au lieu de verser sur la glace on verse dans de l'eau, l'odeur de benzaldéhyde devient très vive.

Par agitation avec de l'éther, on dissout le précipité formé et par évaporation de la solution étherée on obtient finalement l'éther benzal-lévulique qui doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther ou le chloroforme.

Analyse : Substance = 0,2213 CO^2 = 0,5856 H^2O = 0,1404

Trouvé : C = 72,16 H = 7,04

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^3$: C = 72,40 H = 6,88.

CÉTONES NE SE CONDENSANT PAS AVEC LA BENZYLIDÈNE ANILINE.

Un certain nombre de cétones ne paraissent pas susceptibles de se combiner avec les imines dans les conditions que j'ai décrites précédemment. Ces cétones peuvent être rangées en deux groupes distincts.

1° *Groupe des cétones méthylées*. — C'est d'abord la pinacoline qui, quoiqu'elle se condense avec une extrême facilité avec la benzaldéhyde, est restée complètement inactive vis-à-vis de la benzylidène aniline.

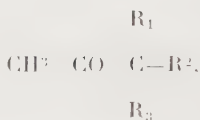
D'autres cétones complexes, comme les dérivés bisubstitués sur le CH^2 médian de l'éther acétylacétique ou de la benzoylacétone ou de l'acétylacétone, sembleraient devoir réagir *a priori* à la manière des cétones méthylées ordinaires, l'activité réactionnelle supprimée dans le méthylène médian par suite de la double substitution devant se retrouver plus ou moins intacte sur le ou les méthyles soudés aux carbonyles. Mais j'ai constaté que :

- l'éther diméthylacétylacétique;
- l'éther méthyléthylacétique;
- l'éther diéthylacétylacétique;
- l'éther diamylacétylacétique;
- la diméthyl et la diéthylacétylacétone;
- la diéthylbenzoylacétone

ne paraissent pas se condenser.

On remarque que tous ces corps ont, de même que la pinacoline,

la structure suivante :



R_1, R_2, R_3 étant des résidus carbonés, ce qui permet de penser que les composés cétoniques méthylés, dans lesquels l'autre carbone relié au carbonyle est trisubstitué, ne se condensent pas avec les imines. Il y a là encore probablement un empêchement stérique analogue à ceux notés précédemment.

2° *Groupe des cétones non méthylées.* — J'avais d'abord trouvé que la diéthylcétone, par exemple, se condensait en très faible proportion (environ 2 %) avec la benzylidène aniline, mais j'ai reconnu ensuite que ceci était dû à des impuretés et que la diéthylcétone pure ne se combine pas à la benzylidène aniline.

Je suis arrivé aux mêmes résultats négatifs avec :

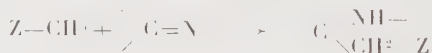
- l'éthylpropylcétone;
- la dipropylcétone;
- l'éthylphénylcétone;
- la propylphénylcétone;
- le camphre;
- la pulégone;
- la menthone.

L'activité réactionnelle des cétones avec la benzylidène aniline semble donc limitée aux cétones méthylées.

APPLICATIONS DES RÉACTIONS PRÉCÉDENTES.

Après avoir défini les règles qui président à la condensation des cétones avec les imines, je me suis demandé s'il ne serait pas possible d'appliquer cette réaction à d'autres corps présentant des analogies plus ou moins éloignées avec les cétones ou les imines.

Cette réaction, si elle était absolument générale, ce qui n'est pas le cas, pourrait être figurée par la fixation d'une chaîne carbonée possédant 1 at. d'hydrogène mobile, par suite de la présence de groupes électro-négatifs voisins, sur un carbone relié à 1 at. d'azote par une double liaison. Par exemple :



si Z représente un groupe électro-négatif tel que —CO— —CN— —NO_2 , etc. J'ai donc essayé de remplacer soit l'imine, soit la cétone méthylée, dans la réaction fondamentale que j'ai indiquée.

a. Tentative de remplacement de la cétone méthylée.

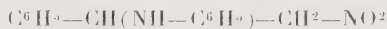
Condensation de la benzyldène aniline avec le nitrométhane. — Du mélange équimoléculaire benzyldène aniline et nitrométhane dissous dans l'alcool, il se dépose un sirop après une dizaine de jours. En laissant pendant un jour au froid, il se forme alors abondamment de gros cristaux colorés en jaune.

Le même corps s'obtient beaucoup plus rapidement si l'on chauffe le mélange au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et que l'on abandonne au froid comme précédemment. Après un chauffage d'un jour, il se forme avec 6 g. de nitrométhane et 17 g. de benzyldène aniline, 8 à 10 g. de composé cristallisé et, en continuant, on obtient un rendement beaucoup plus élevé, mais un produit assez fortement coloré en jaune brun et plus difficile à purifier.

Après cristallisation dans l'alcool on obtient de gros cristaux rhomboédriques, incolores, fondant à 90° , facilement solubles dans l'alcool à chaud, très solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau.

<i>Analyse</i> : Substance = 0,3344	CO_2 = 0,8188	H_2O = 0,1778
Substance = 0,2206	N = 22,1 à 13° sous 763 mm.	
Trouvé : C = 69,21	H = 5,90	N = 11,68
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{N}_2\text{O}_2$: C = 69,42	H = 5,78	N = 11,57

Le corps en question est donc bien constitué par l'union de 1 mol. d'imine à 1 mol. de nitrométhane, d'où la formule :



Transformation en ω -nitrostyrolène. — Si la formule précédente est exacte, c'est-à-dire si l'on a bien affaire à du phénylanilinonitroéthane, ce corps doit pouvoir perdre facilement de l'aniline en donnant, à la manière des cétones β anilénées, de l' ω -nitrostyrolène :

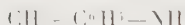


Quand on le dissout dans l'acide sulfurique et qu'on précipite par l'eau, on retrouve cependant le composé primitif peu modifié, tandis que si l'on chauffe la solution sulfurique, on n'obtient ensuite que des goudrons fortement colorés en rouge.

L'acide chlorhydrique m'a permis néanmoins de très bien réussir cette transformation. Il suffit en effet de chauffer quelque temps le corps en question avec de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi un sirop brun qui, versé dans l'eau froide, donne aussitôt un précipité bleu de Prusse très foncé. Celui-ci, recueilli, est dissous dans l'alcool bouillant qui, par refroidissement, abandonne des cristaux fortement colorés en bleu. En répétant plusieurs fois cette opération, on finit par séparer complètement la matière colorante bleue, plus soluble dans l'alcool, d'un corps incolore qui se présente sous forme de longues aiguilles prismatiques, fondant à 58°. Ce corps est identique à l' ω -nitrostyrolène préparé par action de l'acide nitrique sur le styrolène (SIMON, *Liebig's Annalen*, t. 31, p. 269) ou par condensation de la benzaldéhyde avec le nitrométhane (BLYTHE, *Liebig's Annalen*, t. 53, p. 297; PRIELS, *Id.*, t. 225, p. 321).

Ce qui rend particulièrement intéressante l'obtention du phénylanilidonitroéthane, c'est que quelques mois avant moi, KNØVENAGEL et WALTER (*Ber. d. Chem. Ges.*, t. 37, 1904, p. 4502) ont réussi à condenser le nitrométhane avec la benzaldéhyde au moyen de l'éthylamine ou de l'amylamine, mais ces auteurs n'ont obtenu que du nitrostyrolène et pas du tout, comme pourraient le faire penser mes propres recherches, de l'amylamino ou de l'éthylamino-phénylnitroéthane.

Phénylparatolylminonitroéthane



20 g. de benzyldène paratoluidine et 6 g. de nitrométhane

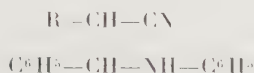
étant dissous dans l'alcool, il s'est formé au bout d'un mois des cristaux jaunes qui ont ensuite augmenté peu à peu.

Ces cristaux, dissous dans l'alcool bouillant, déposent par refroidissement des cristaux à peu près incolores, très bien formés, fondant à 83°, facilement solubles dans l'alcool bouillant, mais peu à froid, très solubles dans le benzène, l'éther et l'acétone, beaucoup moins solubles dans la ligroïne.

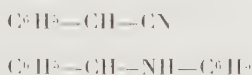
Par l'acide chlorhydrique, ils donnent de la même manière que le phénylanilidonitroéthane de l' ω -nitrostyrolène.

<i>Analyse</i> :	Substance = 0.2654	CO ² = 0.6824	H ² O = 0.1546
	Substance = 0.2735	N = 26.6 à 16° sous 751 mm.	
	Trouvé : C = 70.12	H = 6.53	N = 11.15
	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² N ² : C = 70.31	H = 6.25	N = 10.93

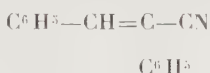
Condensation des imines avec les nitriles. — Avec les nitriles $R-CH^2-CN$ j'espérais obtenir par addition de 1 mol. de benzylidène aniline les produits d'addition



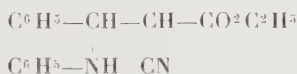
J'ai essayé de réaliser cette combinaison dans le cas du cyanure de benzyle, ce qui m'a donné, en opérant en solution alcoolique, non pas le produit d'addition



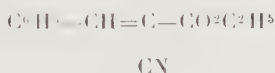
mais, par perte d'aniline, le composé connu



De même, par condensation en solution alcoolique de la benzylidène aniline avec l'éther cyanacétique, au lieu du composé d'addition que j'espérais



c'est également le composé connu



qui se forme par perte de 1 mol. d'aniline.

Dans les deux cas la réaction est presque quantitative, mais peut-être qu'en opérant à basse température on pourrait obtenir les termes intermédiaires que j'avais prévus.

De même, l'emploi d'un autre solvant, tel que le benzène qui n'a pas le pouvoir légèrement dissociant de l'alcool, pourrait-il conduire au résultat désiré. Étant donné, cependant, l'instabilité probable des composés d'addition qui pourraient se former, je n'ai pas jugé à propos de poursuivre mes recherches dans cette direction.

Enfin, quoique, tout comme les cétones, l'acétonitrile et l' α -quinaldine se condensent avec la benzaldéhyde, ces corps ne m'ont rien donné avec la benzylidène aniline.

b. Tentative de remplacement de l'imine.

Les hydrazones, les semicarbazones, etc. ont bien une double liaison entre le carbone et l'azote, mais, par suite de la grande solidité de cette liaison, ces corps ne peuvent convenir, et c'est ce que j'ai vérifié.

Il n'en est pas tout à fait de même des oximes dont la double liaison est moins stable. Ainsi, la benzaldoxime, tout comme la benzyldène aniline, donne avec la phénylhydrazine de la benzyldène phénylhydrazone.

La mobilité de la double liaison est encore montrée par la facile transformation des oximes α en oximes β .

Tandis que la phénylhydrazine et la semicarbazide détruisent les cétones β anilinéées, l'hydroxylamine réagit normalement. Néanmoins, je n'ai pas réussi davantage à faire réagir la benzaldoxime sur l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylnonylcétone et l'acétophénone.

La benzyldène amyloxime



qui présente encore plus de ressemblance avec la benzyldène aniline n'a pas davantage réagi.

L'hydrobenzamide et la benzamidine n'ont pas eu plus de succès.

Aucune réaction ne s'est davantage produite avec l'isocyanate de phényle et l'isosulfocyanate de phényle malgré la grande mobilité de la double liaison de ces deux derniers composés.

RÉSUMÉ.

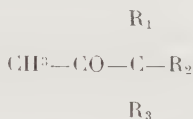
Au cours de ce travail : 1° J'ai réussi à trouver *une réaction d'un caractère général : la condensation des imines avec les cétones méthylées* qui s'effectue très simplement en solution alcoolique en un temps variable suivant la capacité réactionnelle des imines et des cétones employées. Le groupe méthyle vient se souder au CH de l'imine :



La réaction se vérifie et j'ai obtenu les produits de condensation correspondants, d'une part, avec l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylbutylcétone, la méthylhexylcétone, la méthylheptylcétone, la méthylnonylcétone,

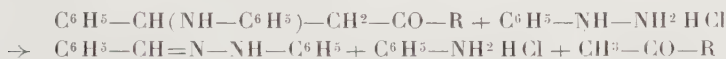
l'acétophénone, la méthylparatolylcétone, la méthylmétatolylcétone, la métanitroacétophénone, et d'autre part, avec la benzyldène aniline les benzyldènes méta et para toluidines, la benzyldène β -naphtylamine, etc.

Toutefois, l'autre carbone fixé au carbonyle ne doit pas être quaternaire. Ainsi, ni la pinacolone, ni l'éther diméthylacétylacétique, ni la diméthylacétylacétone, qui tous présentent la structure :



ne m'ont rien donné dans les conditions des expériences effectuées.

Quoique quelques-uns des produits obtenus par condensation des cétones méthylées avec les imines aient été déjà préparés d'une façon toute différente (addition d'aniline à des cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques), leurs propriétés n'avaient pas encore été étudiées. Les cétones β -anilénées se comportent de deux façons très différentes vis-à-vis des réactifs usuels. Les acides concentrés, les chlorures d'acide, l'isocyanate de phényle et la pipéridine leur font perdre 1 mol. d'amine pour donner la cétone $\alpha\beta$ -éthylénique correspondante, ce qui est entièrement normal. Par contre, certains réactifs, tels que le chlorhydrate de phénylhydrazine, agissent d'une façon assez curieuse en rompant la chaîne hydrocarbonée :

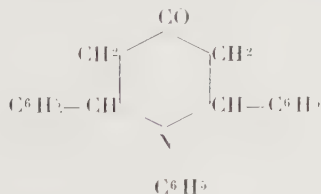


Au contraire, la phénylhydrazine elle-même réagit d'une façon normale.

2° Dans le cas de l'acétone et de la benzyldène aniline, la réaction n'est pas limitée à un seul méthyle pour donner



mais elle porte également sur le second méthyle en même temps qu'il y a perte d'aniline avec formation de triphénylpipéridone :

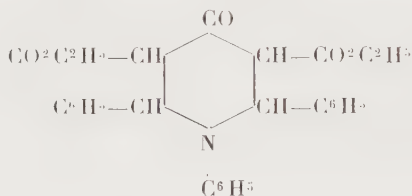


Mais il n'en est pas toujours ainsi. En opérant par exemple dans les mêmes conditions avec les trois benzyldènes toluidines, l'ortho ne donne rien, la para donne le composé en chaîne ouverte :



et, enfin, la métatoluidine donne la métatolyldiphénylpipéridone symétrique.

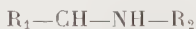
3° Avec l'éther acétone dicarbonique, alors que SCHIFF n'avait établi que l'existence de composés en chaîne ouverte, j'ai obtenu, comme pour l'acétone elle-même, la fermeture de la chaîne par perte de 1 mol. d'aniline et formation du composé



4° Les réactions précédentes conduisent à des pipéridones symétriques mais on peut obtenir facilement les pipéridones dissymétriques en partant des cétones éthyléniques du type



5° Comme on pouvait s'y attendre, les aldéhydes réagissent comme les cétones en donnant avec les imines des composés d'addition du type



mais avec les premiers termes, formol, aldéhyde acétique, aldéhyde propylique, aldéhyde isobutylique, il se produit ensuite des réactions secondaires dont je poursuis actuellement l'étude.

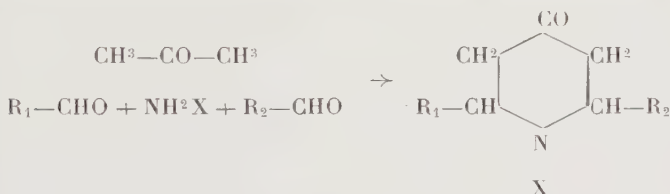
6° J'ai montré également que des composés tels que le nitrométhane se comportaient comme les cétones méthylées en donnant avec les imines $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{X}$ des composés du type



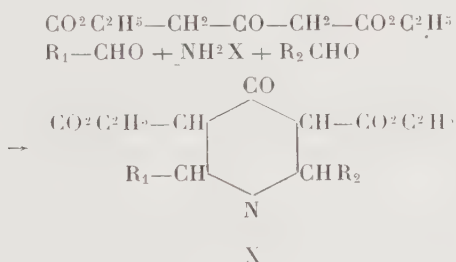
tandis qu'avec le cyanure de benzyle et l'éther cyanacétique on n'obtient pas le composé d'addition aniliné mais, par perte d'aniline, des produits déjà connus.

7° L'obtention de la triphénylpipéridone, que j'ai réalisée en partant de la benzalaniline et acétone ou celle du triphénylpipéridone dicarbonate d'éthyle que j'ai effectuée à partir de l'éther acétone dicarbonique, a permis à PETRENKO-KRITSCHENKO de préparer toute une série de corps semblables, notamment en remplaçant les amines aromatiques par des amines grasses ou l'ammoniaque.

Enfin, je suis heureux de mentionner que la méthode qui m'a servi à obtenir un certain nombre de dérivés de la pipéridone à partir de l'acétone et de l'éther acétone dicarbonique semble avoir été le point de départ d'un procédé réalisé par M. le Professeur MANNICH et qui présente le grand avantage, sur celui que j'avais indiqué, de faire agir sur l'acétone ou les éthers acétone dicarboniques, en présence d'amine, non plus seulement une seule aldéhyde mais simultanément deux aldéhydes. Cela étend d'une façon considérable l'application du principe comme le montre le schéma suivant dans le cas de l'acétone



Dans le cas des éthers acétone dicarboniques, on a



Vu et approuvé :

Paris, le 21 juin 1939.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CH. MAURAIN,

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 juin 1939,

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
G. ROUSSY.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
HISTORIQUE	1
BIBLIOGRAPHIE CHRONOLOGIQUE.....	7
CHAPITRE I. — Condensation de l'acétone avec la benzylidène aniline.....	9
Propriétés de la triphénylpipéridone.....	12
CHAPITRE II. — Condensation de l'acétone avec diverses imines (benzylidène toluidines, etc.).....	21
CHAPITRE III. — Condensation de la benzylidène aniline avec les cétones grasses autres que la diméthylcétone.....	25
Propriétés des cétones β anilénées.....	27
Condensation avec la méthyléthylcétone.....	27
Condensation avec la méthylisopropylcétone.....	36
Condensation avec la méthylpropylcétone.....	36
Condensation avec la méthylbutylcétone.....	37
Condensation avec la méthylhexylcétone	39
Condensation avec la méthylheptylcétone.....	41
Condensation avec la méthylnonylcétone	43
CHAPITRE IV. — Condensation de la benzylidène aniline avec les cétones aromatiques	47
Avec l'acétophénone	47
Avec la méthylmétatolylcétone.....	53
Avec la méthylparatolylcétone.....	54
Avec la métanitroacétophénone.....	55
CHAPITRE V. — Condensation des benzylidène toluidines :	
Avec la méthyléthylcétone.....	57
Avec la méthylhexylcétone	58
Avec la méthylnonylcétone.....	59
Avec l'acétophénone	59
Condensation de la benzylidène β -naphtylamine avec l'acétophénone....	60
CHAPITRE VI. — Condensation des imines avec l'éther acétone dicarbonique..	61
Extension de la méthode.....	63

CHAPITRE VII. — Condensation des imines avec diverses catégories de composés :

	Pages.
Benzalacétone.....	65
Acide lévulique.....	66
Éther lévulique.....	68
Nitrométhane.....	71
Nitriles.....	73
RÉSUMÉ.....	74



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Action photo-chimique des radiations ultraviolettes

Vu et approuvé :

Paris, le 21 juin 1939.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 juin 1939.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS.

G. ROUSSY.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

112584-39

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS
112584 PARIS (6°)
